WECHSELWIRKUNGEN VON ALUMINIUMBROMID MIT METHYLBENZOLEN

Ermittlung thermodynamischer und struktureller Eigenschaften schwacher Komplexe aus NMR-Daten

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Hans-Peter Erb
aus Hellersen

Düsseldorf 1982

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536505_0030

WECHSELWIRKUNGEN VON ALUMINIUMBROMID MIT METHYLBENZOLEN

Ermittlung thermodynamischer und struktureller
Eigenschaften schwacher Komplexe aus NMR-Daten

Inauguraldissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

Vorgelegt von
Hans-Peter Erb
aus Hellersen

Düsseldorf 1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 16.12.1982

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.H. Perkampus

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Kleindienst

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1979 bis November 1982 im Institut für Physikalische Chemie I der Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. H.H.Perkampus durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H.H.Perkampus danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.
Herrn Prof. Dr. Kleindienst und Herrn Dipl. Chem. Linke danke ich für wertvolle Hinweise.
Herrn Greiner danke ich für praktische Anleitungen zur Glasbläserei.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Th. Bluhm für seine stete Diskussionsbereitschaft und unermüdliche Unterstützung.

Inhalt

1	EINLEITUNG	1
2	THEORETISCHER TEIL	4
2.1	Grundlagen der PFT-NMR-Spektroskopie	4
2.1.1	Makroskopische Magnetisierung	4
2.1.2	Molekülbewegung und Relaxation	6
2.1.2.1	Korrelationszeit	6
2.1.2.2	Dipol-Dipol-Relaxation	6
2.1.2.3	Andere Relaxationsmechanismen	7
2.1.2.4	Dipolarer Anteil von gemessenen Relaxationszeiten	8
2.2	Einfluß zwischenmolekularer Wechselwirkungen auf NMR-Parameter	8
2.2.1	Nichtspezifische Wechselwirkungen	8
2.2.2	Spezifische Wechselwirkungen	10
2.2.3	Standardsubstanz und Lösungsmittel	11
2.2.4	Wechselwirkungen zwischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aluminiumbromid	12
2.3	Allgemeine Methoden zur Untersuchung schwacher Komplexe in Lösung	14
2.4	Untersuchung schneller Reaktionen mit NMR	16
3	EXPERIMENTELLER TEIL UND AUSWERTUNGSVERFAHREN	19
3.1	Experimenteller Teil	19
3.1.1	Nomenklatur und Bezifferung	19
3.1.2	Probenherstellung	19
3.1.2.1	Vorbereitung der Substanzen	19
3.1.2.2	Präparation der Aromat/Cyclohexan-Mischungen	20
3.1.2.3	Präparation der Aromat/Aluminiumbromid-Mischungen	20
3.1.3	NMR-Messungen	23
3.1.3.1	^{13}C- und ^{27}Al-NMR-Spektren	23
3.1.3.2	Relaxationszeitmessungen	24
3.1.4	Messung der elektrischen Leitfähigkeit	24
3.1.5	Viskositätsmessung	25
3.1.6	Dichtemessung	26

3.2	Auswertungsmethoden	27
3.2.1	Modellvorstellungen und Voraussetzungen	27
3.2.2	Berechnung thermodynamischer Daten aus NMR-Messungen	28
3.2.3	Rechenprogramm	33
4	MESSERGEBNISSE	36
4.1	NMR-Daten	36
4.1.1	Überblick über die NMR-Spektren	36
4.1.2	Chemische Verschiebungen der reinen Aromaten	36
4.1.2.1	Temperaturabhängigkeit	36
4.1.2.2	Einfluß der Selbstassoziation	39
4.1.3	Linienbreiten	39
4.1.4	Kopplungskonstanten $^{n}J(CH)$	41
4.1.5	Chemische Verschiebung der Systeme Methylbenzol/Aluminiumbromid	42
4.1.6	^{13}C-Spin-Gitter-Relaxationszeiten	60
4.2	Elektrische Leitfähigkeit, Viskosität und Dichte	63
5	RECHENERGEBNISSE DER MODELLE FÜR NMR-DATEN	68
5.1	Thermodynamische Daten und chemische Verschiebungen der reinen Komplexe	68
5.2	Fehler der Modelle	72
5.2.1	Problem der Aktivitätskoeffizienten	72
5.2.2	Fehler der optimierten Parameter	74
6	DISKUSSION	79
6.1	Stöchiometrie und Stabilität der Komplexe	79
6.1.1	Vergleich der Modelle	79
6.1.2	Phasenstudien und Molekulargewichtsbestimmungen	86
6.2	Struktur und Bindungsverhältnisse bei den Komplexen	91
6.2.1	Raman-Untersuchungen	91
6.2.2	Elektrochemische Untersuchungen	92
6.2.3	Chemische Verschiebungen	96
6.2.4	Relaxationszeiten	100
6.2.5	Linienbreiten	102
6.3	Vergleich mit ähnlichen Komplexen	104

7 ZUSAMMENFASSUNG 106

8 ANHANG 109

8.1 Beschreibung der Modell-Rechnungen 109
8.1.1 Modell 1 109
8.1.2 Modell 2 117
8.1.3 Modell 3 120

8.2 Korrekturen und Meßwerte 123
8.2.1 Suszeptibilitätskorrektur 123
8.2.2 Linienbreiten der ^{27}Al-NMR-Spektren 124
8.2.3 Meßwerte der chemischen Verschiebung 126
8.2.4 Meßwerte der Leitfähigkeit, Viskosität und Dichte 135
8.2.5 Abbildungen der experimentellen und berechneten chemischen Verschiebungen 140

LITERATUR 150

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Wechselwirkungen zwischen aromatischen π-Elektronensystemen und Aluminiumbromid	13
Abb. 2.2	Untere Zeitschranken für Informationen über zeitabhängige molekulare Prozesse	15
Abb. 2.3	Schematisches NMR-Spektrum für schnellen Austausch	16
Abb. 3.1	Glasapparatur zur Präparation	21
Abb. 3.2	Inversion-Recovery-Methode zur Messung von T_1	24
Abb. 3.3	Ausschnitt aus Abb. 3.1	25
Abb. 3.4	Flußschema des Rechenprogramms	35
Abb. 4.1	^{13}C-NMR-Spektren des Systems Pseudocumol/ Aluminiumbromid	37
Abb. 4.2	^{27}Al-NMR-Spektren des Systems Pseudocumol/ Aluminiumbromid	38
Abb. 4.3	Temperaturabhängigkeit von Methylbenzol- und Standard-Signalen	39
Abb. 4.4	Linienbreiten der ^{27}Al-NMR-Spektren	40-41
Abb. 4.5	Chemische Verschiebung und Konzentrations-profile des Systems Pseudocumol/Aluminiumbromid	43-54
Abb. 4.6	Chemische Verschiebung und Konzentrations-profile des Systems Mesitylen/Aluminiumbromid	55-58
Abb. 4.7	^{13}C-NMR-Spektren zur T_1-Messung	62
Abb. 4.8	Elektrische Leitfähigkeit und Viskosität des Systems Pseudocumol/Aluminiumbromid	63-65
Abb. 4.9	Produkt aus Viskosität und Leitfähigkeit	67
Abb. 4.10	Dichte des Systems Pseudocumol/Aluminiumbromid	68
Abb. 5.1	Fehler der Minimum-Parameter	75
Abb. 6.1	Chemische Verschiebung und Konzentrations-profile für Mesitylen/Aluminiumbromid nach Modell 2 und 3	82-85
Abb. 6.2	Aktivierungsenergieen der Leitfähigkeit und Viskosität	94
Abb. 6.3	Struktur des Komplexes Mesitylen·$AlBr_3$	100
Abb. 6.4	Struktur der Komplexe Methylbenzol·$AlBr_3$	102
Abb. 6.5	Struktur des Komplexes Naphthalin·$2SbCl_3$	105

Tabellenverzeichnis

Tab. 3.1	Physikalische Eigenschaften der untersuchten Stoffe	22
Tab. 3.2	Meßparameter für die NMR-Spektren	23
Tab. 3.3	Freie Parameter und Meßpunkte bei verschiedenen Auswertungsmethoden	32
Tab. 4.1	C-H-Kopplungskonstanten	41-42
Tab. 4.2	Meßbereiche und Fehler des Modells 1	60
Tab. 4.3	Relaxationszeiten für Mesitylen/Aluminiumbromid	61
Tab. 4.4	Aktivierungsenergieen der Leitfähigkeit und Viskosität	67
Tab. 5.1	Thermodynamische Daten und chemische Verschiebungen der reinen Komplexe nach Modell 1	69-71
Tab. 6.1	Thermodynamische Daten fester und flüssiger Komplexe	87
Tab. 6.2	Molekulargewichte von Aluminiumbromid in flüssigen Mischungen mit Methylbenzolen	88
Tab. 6.3	Berechnete mittlere Molekulargewichte für Pseudocumol/Aluminiumbromid-Mischungen	90
Tab. 6.4	Elektronendichten und Meßeffekte der chemischen Verschiebung	98
Tab. 6.5	Thermodynamische Daten einiger π-Komplexe in Lösung	104

Häufig benutzte Abkürzungen und Symbole

Abb.	Abbildung
B	magnetische Flußdichte
ber.	berechnet
chem.Versch.	chemische Verschiebung
CT	Charge-Transfer
EDA	Elektronen-Donator-Acceptor
exp	experimentell
F	Funktionswert
Gl.	Gleichung
Gl.gew.konst.	Gleichgewichtskonstante
J	Kopplungskonstante
K	Gleichgewichtskonstante
Kap.	Kapitel
M	Magnetisierung
PSC	Pseudocumol
t	Zeit
T	Temperatur
T_1	Spin-Gitter-Relaxationszeit
T_2	Spin-Spin-Relaxationszeit
Tab.	Tabelle
x	Einwaage-Molenbruch von Al_2Br_6 / allgemeine Variable
α	Flip-Winkel
γ	magnetogyrisches Verhältnis
δ	chemische Verschiebung
Δ	chemische Verschiebung bezogen auf den reinen Aromat
ω	Frequenz
μ	magnetisches Moment
$\Delta\nu(1/2)$	Linienbreite
η	absolute Viskosität
ρ	Dichte
σ	Abschirmkonstante
τ	Zeit
τ_c	Korrelationszeit
χ	spezifische elektrische Leitfähigkeit

1 Einleitung

Die Wechselwirkung von Metallhalogeniden mit aromatischen Kohlenwasserstoffen ist seit Entdeckung der Friedel-Crafts-Reaktionen [1,2] von besonderem Interesse.
Mit Hilfe von Aluminiumchlorid können alkylierte oder acylierte Aromaten hergestellt werden:

$$C_6H_6 + RCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5\text{-}R + HCl,$$

$$C_6H_6 + RCOCl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5\text{-}COR + HCl.$$

Heute faßt man unter dem Begriff "Friedel-Crafts-Reaktionen" die Substitutions-, Isomerisierungs-, Crack-, Eliminierungs-, Polymerisierungs- und Additions-Reaktionen zusammen, die unter dem katalytischen Einfluß saurer Halogenide des Lewis-Säure-Typs oder Protonensäuren ablaufen [3].
Die katalytischen Eigenschaften der Metallhalogenide lassen sich auf die Bildung von Molekülverbindungen mit den Aromaten zurückführen [3,4,5].
Wenn völlig wasserfreie Aluminiumhalogenide verwendet werden, laufen diese Reaktionen jedoch nicht ab [6] , wie irrtümlich von Friedel und Crafts angenommen wurde. Erst bei Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren bilden sich die komplexen Säuren $HAlX_3OH$ und $HAlX_4$, die als aktive Spezies anzusehen sind [3].

Um den gesamten Reaktionsmechanismus verstehen zu können, müssen die im Primärschritt gebildeten Molekülverbindungen bekannt sein.

Daher werden in der vorliegenden Arbeit nur die Wechselwirkungen zwischen Aluminiumbromid und Methylaromaten unter Ausschluß von Feuchtigkeitsspuren untersucht.

Diese binären Systeme können außerdem weitere Informationen über die Eigenschaften von Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexen liefern.

IR-spektroskopische Untersuchungen an Methylbenzol/Aluminiumbromid-Mischungen [7] ließen keine Komplexbildung bei den Donator-Molekülen erkennen. Nachfolgende Raman-Messungen im Bereich 100 bis 1200 cm^{-1} [8,9,10] bestätigten diese Ergebnisse. Es zeigten sich jedoch starke Veränderungen bei den Schwingungen des Acceptors. Hieraus wurden thermodynamische Daten der Reaktion

$$Ar + Al_2Br_6 \rightleftharpoons Ar \cdot Al_2Br_6$$

bestimmt. Für das komplexierte Aluminiumbromid wurde die einfach verbrückte Form $Br_2Al\text{-}Br\text{-}AlBr_3$ vorgeschlagen. Über die Gesamtstruktur des Komplexes konnt jedoch keine Aussage gemacht werden.

DK- und Leitfähigkeits-Messungen [6,11,12] sind an diesen Systemen bisher nur bei sehr kleinen Aluminiumbromid-Konzentrationen und in benzolischer Lösung durchgeführt worden. Das Dipolmoment von Aluminiumbromid in diesen Lösungen liegt mit ca. 2.3D ($7.7 \cdot 10^{-30}$ Cm) [6] im typischen Bereich für Charge-Transfer-Komplexe aus unpolaren Substanzen [5]. Hinweise auf ionische Substanzen wurden nicht gefunden.

Nach Molekulargewichtsbestimmungen von Choi [13] müssen in den flüssigen Methylbenzol/Aluminiumbromid-Mischungen Komplexe mit der Stöchiometrie

$$Ar \cdot AlBr_3 \quad \text{und} \quad Ar \cdot Al_2Br_6$$

angenommen werden, die sich in temperaturabhängigen Gleichgewichten mit den Ausgangsstoffen befinden.
Auch für feste Mischungen sind diese Komplexe, auf der Basis von Phasenstudien [14], bestätigt worden.

^{13}C-NMR-Messungen [15] der Systeme Toluol/Aluminiumbromid und Dimethylbenzol/Aluminiumbromid, sowie orientierende ^{27}Al-NMR-Messungen ließen deutliche Änderungen der chemischen Verschiebung erkennen.
Eine quantitative Auswertung auf der Basis eines Modells mit dem Komplexbildungs-Gleichgewicht

$$n\ Ar + Al_2Br_6 \rightleftharpoons Ar_n \cdot Al_2Br_6$$

führte jedoch nicht zu befriedigenden Ergebnissen.

Die Arbeiten von Choi [13,14] legten es nahe, die NMR-Daten mit zwei Gleichgewichten für die Komplexbildungen zu interpretieren.
Bei erfolgreicher Auswertung - mit Hilfe eines besseren Verfahrens - erschien es daher sinnvoll, die Untersuchungen auf Trimethylbenzol/Aluminiumbromid-Mischungen auszudehnen, um Informationen über die Stabilitätsabstufung der Komplexe zu erhalten. Da die chemische Verschiebung von der Elektronenverteilung in den Molekülen abhängt, sollten auch Rückschlüsse auf die Struktur der Komplexe möglich sein.
Das System Pseudocumol/Aluminiumbromid hat in dieser Beziehung den größten Informationsgehalt, da neun chemisch nicht äquivalente C-Atome vorliegen, die je einen Meßpunkt liefern. Daher sollten für diese Mischungen exemplarisch auch die Viskositäten und elektrischen Leitfähigkeiten bestimmt werden,

um Hinweise auf Assoziate und ionische Spezies bei großen Aluminiumbromid-Konzentrationen zu erhalten.

2 Theoretischer Teil

2.1 Grundlagen der PFT-NMR-Spektroskopie

2.1.1 Makroskopische Magnetisierung

In einem statischen Magnetfeld $\vec{B}_o$ präzessieren die atomaren magnetischen Momentvektoren $\vec{\mu}_i$ wegen der Richtungsquantelung um die Achse von $\vec{B}_o$(z-Richtung) mit der Larmorfrequenz

$$\omega_o = \gamma B_o \qquad (2.1)$$

Darin bedeutet γ das magnetogyrische Verhältnis.
Wegen des Besetzungsüberschusses im energieärmeren Quantenzustand resultiert aus der Summation der atomaren Momente eine makroskopische Magnetisierung

$$\vec{M}_o = \sum_i \vec{\mu}_i . \qquad (2.2)$$

$\vec{M}_o$ enthält keine Komponenten in x,y-Richtung, da die $\vec{\mu}_i$ ohne feste Phasenbeziehung präzessieren. Bei Einstrahlung eines zusätzlichen Magnefeldes $\vec{B}_1$ in x-Richtung - durch einen HF-Impuls währed der Zeit t_p - wird $\vec{M}_o$ im Resonanzfall aus der Ruhelage ausgelenkt, und zwar um den Winkel α (Flipp-Winkel):

$$\alpha = \gamma B_1 t_p . \qquad (2.3)$$

Dadurch entsteht eine Komponente von $\vec{M}$ in der x,y-Ebene, die transversale Magnetisierung M_{xy}, die für $\alpha = 90^o$ maximal wird (90^o-Impuls). Bei einem 180^o-Impuls wird die Richtung von $\vec{M}_o$ umgekehrt (keine transversale Magnetisierung).

Nach Ende des HF-Impulses geht die z-Komponente der makroskopischen Magnetisierung (M_z) durch Wechselwirkung der $\vec{\mu}_i$ mit der Umgebung (Gitter) wieder auf den Wert von M_o zurück. Dies geschieht nach dem folgenden Zeitgesetz mit der charakteristischen Zeitkonstanten T_1 (Spin-Gitter-Relaxationszeit):

$$(2.4) \quad M_z = M_o \cdot (1 - e^{-t/T_1}).$$

Der Betrag von $\vec{M}_{xy}$ ist auch von der Phasenkohärenz der $\vec{\mu}_i$ abhängig und geht durch Energieaustausch der Momente untereinander mit der Zeitkonstanten T_2 auf Null zurück (Spin-Spin-Relaxationszeit):

$$(2.5) \quad M_{xy} = M^o_{xy} \cdot e^{-t/T_2}.$$

Durch Feldinhomogenitäten ΔB_o tritt ein zusätzlicher Verlust an Phasenkohärenz auf, so daß in dem Zeitgesetz (2.5) T_2 durch T_2^* ersetzt werden muß:

$$(2.6) \quad T_2^{*-1} = T_2^{-1} + \tfrac{1}{2}\gamma\Delta B_o,$$

$$(2.7) \quad M_{xy} = M^o_{xy} \cdot e^{-t/T_2^*}.$$

Die nach Gl.(2.7) abfallende transversale Magnetisierung erzeugt im Empfänger des PFT-NMR-Spektrometers eine exponentiell abfallende Wechselspannung (FID: Free Induction Decay). Das FID wird digital gespeichert und liefert nach der Fourier-Transformation das üblich NMR-Spektrum. Die Halbwertsbreite der Resonanzsignale beträgt in Hz [16]:

$$(2.8) \quad \Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{T_2^*}.$$

Für die meisten organischen Flüssigkeiten gilt:

$$(2.9) \quad T_1 \approx T_2 >> T_2^*,$$

für hochviskose Flüssigkeiten:

$$(2.10) \quad T_1 >> T_2 \approx T_2^*.$$

2.1.2 Molekülbewegung und Relaxation

2.1.2.1 Korrelationszeit

Ursache für die Relaxation der Kernmomente ist die Wechselwirkung des Spin-Systems mit fluktuierenden lokalen Magnetfeldern der Umgebung (Gitter). Diese werden hauptsächlich durch dipolare Felder der Atomkerne erzeugt.
Die statistischen Bewegungen des Gitters können hier mit Hilfe der Korrelationszeit für die molekulare Bewegung (τ_c) beschrieben werden, die angibt, in welcher Zeit ein Molekül um den Winkel 1 rad rotiert:

$$\tau_c = 4\pi\eta a^3/3kT. \qquad (2.11)$$

Sie kann - in Anlehnung an die Debye-Theorie der Flüssigkeiten [19] - durch die Viskosität η der Lösung und den Molekülradius a ausgedrückt werden. Einer Korrelationszeit τ_c entspricht dann einem Frequenzband von 0 bis $1/\tau_c$Hz, das durch die Molekularbewegung erzeugt wird. Eine effektive Relaxation des Spin-Systems kann aber nur dann eintreten, wenn die Spektraldichte der Gitterbewegungen bei den Resonanzfrequenzen entsprechend Gl.(2.1) genügend groß ist. Dabei gibt die Spektraldichte die Amplitude der lokalen magnetischen Felder als Funktion der in der Bewegung auftretenden Frequenz an.

2.1.2.2 Dipol-Dipol-Relaxation

Für die Atomkerne mit dem Spin $I=\frac{1}{2}$ ist die Hauptursache der Relaxation die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen einem Kern I und einer magnetischen Partikel S. Hierdurch werden

gemäß der klassischen Beziehung(2.12) lokale, zeitabhängige Magnetfelder B_{loc}^{DD} erzeugt:

$$(2.12) \qquad B_{loc}^{DD} = \pm\mu_s(3\cos^2\theta-1)r_{IS}^{-3}.$$

Hierbei bedeutet μ_s das magnetische Moment von S, r_{IS} den Abstand zwischen I und S, θ den Winkel zwischen dem statischen Feld B_o und der Verbindungslinie zwischen I und S.
Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 kann durch die Korrelationszeit τ_c, das lokale Magnetfeld B_{loc} und die Resonanzfrequenz ω ausgedrückt werden:

$$(2.13) \qquad 1/T_1^{DD} \sim \overline{B_{loc}^{DD}}^2 \left(\frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} \right).$$

($\overline{B_{loc}^{DD}}$: zeitlicher Mittelwert von B_{loc}^{DD} .)
Da μ_s quadratisch und r_{IS} in 6-ter Potenz in die Gl.(2.13) eingehen, ist die Dipol-Dipol-Relaxation für ^{13}C-Atomkerne hauptsächlich von direkt gebundenen H-Atomen bestimmt.

2.1.2.3 Andere Relaxationsmechanismen

Für quartäre ^{13}C-Atome oder in hochviskosen Lösungen (τ_c sehr groß) können auch andere Relaxationsmechanismen wirksam werden (z.B. skalare Spin-Spin-Kopplung, Spin-Rotation u.a.). Insbesondere bei Kernen mit einem Quadrupolmoment treten Wechselwirkungen mit fluktuierenden elektrischen Feldern auf, die einen Gradienten besitzen. Diese Quadrupol-Kopplung ist bei allen Atomkernen mit $I>\frac{1}{2}$ (z.B. ^{27}Al) der dominierende Relaxationsmechanismus, wenn das Molekül keine hohe elektrische Symmetrie besitzt (z.B. $[Al(H_2O)_6]^{3+}$).
Eine genaue Darstellung dieser Mechanismen ist in der Literatur [17,18] beschrieben.

2.1.2.4 Dipolarer Anteil von gemessenen Relaxationszeiten

Zur Berechnung des dipolaren Anteils T_1^{DD} an der gemessenen T_1-Zeit (für ^{13}C-Atome) muß wegen der Protonen-Entkopplung der Kern-Overhauser-Effekt [17] berücksichtigt werden. Dies geschieht durch Vergleich der Intensitäten der Protonen-entkoppelten und Protonen-gekoppelten ^{13}C-NMR-Spektren:

$$T_1^{DD} = T_1 . \frac{1.988}{\eta} \quad , \tag{2.14}$$

$$\eta = \frac{I(\text{entkoppelt})}{I(\text{gekoppelt})} - 1 \quad . \tag{2.15}$$

2.2 Einfluß zwischenmolekularer Wechselwirkungen auf NMR-Parameter

2.2.1 Nichtspezifische Wechselwirkungen

Die Resonanzbedingung (2.1) gilt streng genommen nur für den isolierten Atomkern und muß für eine makroskopische Probe ersetzt werden durch:

$$\omega = \gamma B_o (1-\sigma). \tag{2.16}$$

Die Abschirmungskonstante σ berücksichtigt die Schwächung des äußeren Magnetfeldes B_o durch die Elektronenhülle des Atoms. Die Abschirmungskonstante ist der wichtigste Meßparameter der NMR-Spektroskopie in Form der chemischen Verschiebung δ (Abkürzung: chem. Versch.):

$$\delta = \frac{\omega - \omega_s}{\omega_o} \tag{2.17}$$

(ω: Resonanzfrequenz der Probe; ω_s: Resonanzfrequenz des Standards; ω_o: Betriebsfrequenz des Spektrometers).
Sie wird zusätzlich durch die Ausbildung chemischer Bin-

dungen und - wenn auch in kleinerem Maße - durch alle anderen Wechselwirkungen mit der Umgebung (z.B. dem Lösungsmittel) beeinflußt. Der Lösungsmitteleffekt σ_{LM} kann nach Buckingham [20] in vier Anteile zerlegt werden:

$$(2.18) \quad \sigma_{LM} = \sigma_B + \sigma_A + \sigma_W + \sigma_E .$$

Der Anteil σ_B resultiert bei externer Standardisierung aus den unterschiedlichen Volumensuszeptibilitäten (bulk suszeptibility) von Standard und Probe. Er ist berechenbar [21,22, 23], wenn die Suszeptibilitäten bekannt sind (s.Anhang) und liegt für diamagnetische Stoffe etwa im Bereich von 0 bis 1ppm.

Für die Lösungsmitteleffekt durch Van der Waals-Kräfte (σ_W) wurden von Rummens [24], Muller [25] und Koehler [26] Theorien und empirische Korrelationen entwickelt, die jedoch einige unbekannte Parameter enthalten.
Auf Grund von Messungen der Dichte-Abhängigkeit des ^{1}H-NMR-Signals von CH_4 [27] läßt sich für den Übergang Gas-Flüssigkeit die Größenordnung von σ_W zu 0 bis 0.05ppm abschätzen.

Der Einfluß der magnetischen Anisotropie (σ_A) durch unsymmetrische Ladungsverteilung im Molekül, ist noch schwieriger abzuschätzen, da er i.a. nicht von σ_W separiert werden kann. Der bekannte Ringstromeffekt bei flachen aromatischen Molekülen [28] kann zwar näherungsweise berechnet werden, doch müssen z.B. auch die Beiträge der atomaren diamagnetischen Suszeptibilitätsanisotropie berücksichtigt werden, wie Giessner-Pettre [29] an einigen Heteroaromaten zeigte. Für Extremfälle (0.2nm Abstand über der Benzol-Ring-Ebene) wurden zwar σ_A-Werte von bis zu +4ppm berechnet [28],die Meßeffekte liegen aber meist in der Größenordnung 0 bis 0.5ppm (z.B. für CH_4 in Benzol [33]).

Bei gelösten polaren Substanzen tritt noch zusätzlich ein Reaktionsfeld-Effekt (σ_E) auf [21,30]. Durch die polare Substanz wird im Lösungsmittel ein Dipolmoment induziert, so daß das entstehende Reaktionsfeld des Lösungsmittels eine Veränderung in der chem. Versch. des gelösten Dipols bewirkt. Auf Grund einer Literaturübersicht kommt Muller [31] jedoch zu dem Schluß, σ_E sei nicht bedeutend und die Beobachtungen könnten auch quantitativ durch ein Donator-Accetor-Modell $A + D \rightleftharpoons AD$ beschrieben werden. Zum gleichen Ergebnis kam auch Kuntz [32] bei seiner Untersuchung von Nitromethan in nicht-aromatischen Lösungsmitteln.

2.2.2 Spezifische Wechselwirkungen

Der Begriff spezifische Wechselwirkung soll zum Ausdruck bringen,daß es sich hier um eine nicht-zufällige Orientierung des gelösten Stoffes bezogen auf das Lösungsmittel handelt, die aber meist - verglichen mit der NMR-Zeitskala - nur für kurze Zeit aufrecht erhalten wird (z.B. Wasserstoff-Brücken- oder Komplexbildungen). In diesen Fällen ist für die Abschirmkonstante des gelösten Moleküls noch ein zusätzlicher Anteil (σ_K) zu berücksichtigen.
Die Gesamt-Abschirmkonstante setzt sich dann aus einem unspezifischen Anteil σ_{LM}, der auf Grund physikalischer Wechselwirkungen zustande kommt, und einem spezifischen Anteil σ_K zusammen, der die Stärke der chemischen Wechselwirkung charakterisiert:

$$\sigma_{ges} = \sigma_{LM} + \sigma_K \cdot \qquad (2.19)$$

Für die spezifischen Wechselwirkungen zwischen Aromaten und

gelösten Dipol-Molekülen sind Charge-Transfer-Komplexe [34], Dipol - induzierter Dipol-Wechselwirkungen [35], Lösungsmittelcluster [36], Dipol - π-Quadrupol-Wechselwirkungen [37,38] und andere Modelle diskutiert worden. Die erfolgreiche Anwendung der Modelle hängt vom untersuchten System ab.

Um den Einfluß von σ_K auf die chem. Versch. ermitteln zu können, müssen alle unspezifischen Anteile bekannt sein. σ_B kann gewöhnlich berechnet, experimentell bestimmt oder eliminiert werden (durch interne Standardisierung). σ_A und σ_W sind nur in grober Näherung abschätzbar und werden meist vernachlässigt. σ_E wird in dieser Arbeit dem Anteil σ_K zugerechnet, da eine Trennung dieser Anteile nicht sinnvoll erscheint und hier $\sigma_E << \sigma_K$ ist.

2.2.3 Standardsubstanz und Lösungsmittel

Nach Gl. (2.17) ist zur Bestimmung der chem. Versch. ein Standard erforderlich. Eine interne Standardisierung besitzt den Vorteil, daß keine Suszeptibilitätskorrektur durchgeführt werden muß. Das Resonanzsignal des Standards muß jedoch auch bei unterschiedlicher Zusammensetzung der Mischungen lagekonstant sein. Dies ist zumindest bei magnetisch anisotropen Komponenten oder gelösten Dipol-Molekülen zweifelhaft.

Rummens [39] konnte z.B. bei TMS in Chloroform und TMS in Benzol zeigen, daß sich die Lage des ^{1}H-TMS-Signals in beiden Lösungen um 0.5ppm unterscheidet (bedingt durch die Anteile σ_A, σ_W und σ_E der Lösungsmittel). Da weder die Größe noch die Richtung der Verschiebung des Standardsignals vorherbestimmt werden können, erscheint eine externe Standar-

disierung mit anschließender Suszeptibilitätskorrektur sinnvoller (s. auch Kap. 4.1.2).
Die Verwendung eines Lösungsmittels ist bei den Systemen dieser Arbeit ungünstig, da intermolekulare Wechselwirkungen mit den Lösungsmittel-Molekülen zu befürchten sind.
Außerdem werden die experimentellen Schwierigkeiten wesentlich größer (Probenherstellung mit drei Komponenten, Konzentrationsbestimmung, lange Meßzeiten) und die Meßeffekte kleiner.

2.2.4 Wechselwirkungen zwischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aluminiumbromid

Die Wechselwirkungen von aromatische π-Elektonensystemen mit Aluminiumbromid können nach Brackmann [40] als Elektonen-Donator-Acceptor-Komplexe - kurz EDA-Komplexe - beschrieben werden, für die von Mulliken [41-44] eine umfassende quantenmechanische Theorie und Klassifizierung erarbeitet wurde.

Eine π-Komplexbildung kann über die besetzten bindenden π-Orbitale der Aromaten mit den freien (vakanten) Orbitalen am Aluminium oder antibindenden σ-Orbitalen an den Brom-Atomen stattfinden. Demnach spricht man von bπ-v- bzw. bπ-aσ-Wechselwirkungen. In Abb.2.1 sind einige Möglichkeiten der Wechselwirkungen dargestellt.
In Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren bilden sich zusätzlich Proton-Additions-Komplexe, z.B.:

(2.21 a) $Al_2Br_6 + 6H_2O \longrightarrow 2Al(OH)_3 + 6HBr$,

(2.21 b) $Al_2Br_6 + 2HBr \longrightarrow 2HAlBr_4$,

(2.21 c) .

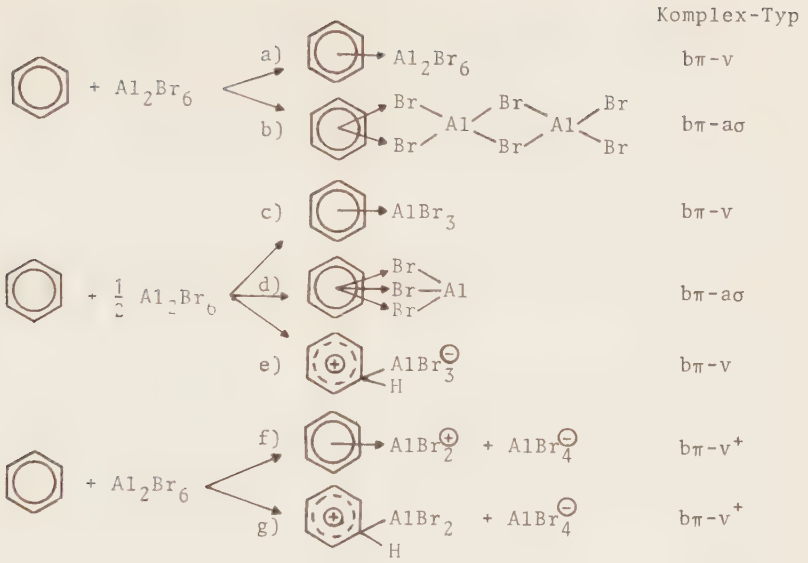


Abb.2.1

Wechselwirkungen zwischen aromatischen π-Elektronensystemen und Aluminiumbromid nach [5].

Bei e) und g) spricht man besser von σ-Komplexen wegen der neu entstandenen C-Al-Bindung.

2.3 Allgemeine Methoden zur Untersuchung schwacher Komplexe in Lösung

Für einen einfachen Fall der Komplexbildung im binären System

(2.22) $A + B \rightleftharpoons C$

ergibt sich für die thermodynamische Gleichgewichts-Konstante K_x:

(2.23) $$K_x = \frac{x_c}{x_a \cdot x_b} \cdot \frac{f_c}{f_a \cdot f_b} = Q_x \cdot \frac{f_c}{f_a \cdot f_b} .$$

Hierin sind x_a, x_b und x_c die Molenbrüche von A, B und C und f_a, f_b und f_c die entsprechenden Aktivitätskoeffizienten. Im Gegensatz zu K_x hängt die "scheinbare" Gleichgewichtskonstante Q_x von der Zusammensetzung der Mischung ab.

Im Folgenden sei die Gültigkeit der Gl.(2.24) bzw. eine ideale Mischung vorausgesetzt:

(2.24) $$\frac{f_c}{f_a \cdot f_b} = 1 \quad , \quad \text{daraus folgt:} \quad Q_x = K_x .$$

Eine beliebige physikalisch-chemische Eigenschaft Z_i, die dem Additivitätsgesetz gehorcht, läßt sich dann als Summe der Anteile in der Mischung beschreiben:

(2.25) $$Z_i = x_a Z_{a,i} + x_b Z_{b,i} + x_c Z_{c,i} .$$

Aus der Massenbilanz ergibt sich mit dem bekannten Einwaage-Molenbruch x der Komponente B:

(2.26 a) $$x = x_b + x_c ,$$

(2.26 b) $$1-x = x_a + x_c .$$

Wenn die Eigenschaften Z_i für alle drei Stoffe bekannt und untereinander verschieden sind, erhält man aus den Gl. (2.23 - 2.26) vier Gleichungen, aus denen die vier Unbekannten K_x, x_a, x_b und x_c ermittelt werden können.
In vielen Fällen werden hierzu die Absorptions-Eigenschaften für elektromagnetische Strahlung benutzt, z.B. im NMR-Experiment die Signal-Lagen und Signal-Intensitäten der Teilspektren von A, B und C.
Unter den Voraussetzungen (2.22) und (2.24) lassen sich dann auch aus der Temperatur-Abhängigkeit von K_x die thermodynamischen Daten der Reaktion (2.22) bestimmen:

$$\text{(2.27 a)} \quad \Delta G = -RT \cdot \ln K_x \ ,$$

$$\text{(2.27 b)} \quad \Delta H = RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T} \right)_p \ ,$$

$$\text{(2.27 c)} \quad \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \ .$$

Bei unstabilen oder kurzlebigen Komplexen können die für Gl.(2.25) benötigten Daten $Z_{c,i}$ oft nicht erhalten werden, da die Komplexe dann nicht in reiner Form isolierbar sind.

Schnelle Untersuchungsmethoden, wie UV-, Raman- und IR-Spektroskopie lassen zwar prinzipiell Aussagen über kurzlebige Komplexe zu (s. Abb.2.2), doch treten dort andere Schwierigkeiten auf (quantitative Intensitätsmessung, besonders bei schwachen oder überlagerten Banden).

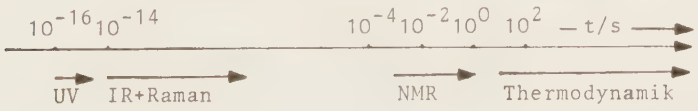


Abb.2.2

Untere Zeitschranken für Informationen über zeitabhängige molekulare Prozesse mit unterschiedlichen Methoden

Bei Benutzung langsamer Untersuchungsmethoden (NMR, Thermodynamik) können die Unbekannten $Z_{c,i}$ des Komplexes nur durch Messung mindestens zweier Mischungen von A und B bestimmt werden. Diese Methode ist jedoch wegen unvermeidlicher Meßfehler sehr ungenau. Deshalb müssen möglichst viele Meßpunkte aufgenommen werden. Das führt dann zu überbestimmten nichtlinearen Gleichungssystemen.

2.4 Untersuchung schneller Reaktionen mit NMR

Bei schnellen Reaktionen des Typs (2.22) - verglichen mit der NMR-Zeitskala - beobachtet man das gewichtete Mittel δ^{exp} aus den chem. Versch. der beteiligten reinen Komponenten [45]:

$$\text{(2.28 a)} \qquad \delta^{exp} = x_a\delta_a + x_b\delta_b + x_c\delta_c \ .$$

Für den Fall, daß nur die Spezies A und C die untersuchten Atomkerne enthalten, gilt (s. Abb.2.3):

$$\text{(2.28 b)} \qquad \delta^{exp} = \frac{x_a}{x_a+x_c}\,\delta_a + \frac{x_c}{x_a+x_c}\,\delta_c$$

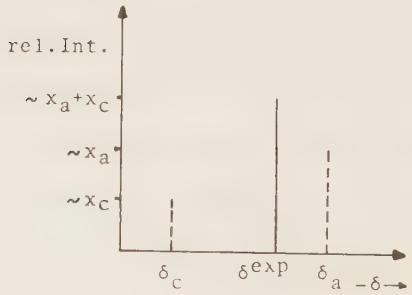


Abb.2.3

Schematisches NMR-Spektrum für schnellen Austausch zwischen A und C nach (2.22)

Die Gl.(2.28 a,b) entsprechen der allgemeinen Gl.(2.25) mit zunächst unbekannten Werten für δ_a, δ_b und δ_c und den Molenbrüchen x_a, x_b und x_c. δ_a und δ_b können meist als chem. Versch. der reinen Ausgangsstoffe gemessen werden. Aus den Gl.(2.23 - 2.28) werden dann die Molenbrüche x_a, x_b und x_c eliminiert. Die so erhaltene Gleichung mit den Unbekannten K_x und δ_c wird für unterschiedliche Mischungsverhältnisse von A und B ausgewertet.

Dies geschieht häufig mit Hilfe graphischer Verfahren, z.B. durch Linearisierung der Funktion $\delta^{exp} = f(x,K_x,\delta_c)$ [46,47,48] oder durch die Bestimmung von Grenzneigungen der Funktionen $\delta^{exp} = f(x)$ [49] für unendliche Verdünnung des Donors.

Diese Verfahren wurden für ternäre Systeme mit einem inerten Lösungsmittel entwickelt, sind aber z.T. auch auf binäre Systeme übertragbar. Bei schwachen Molekülkomplexen sind sie jedoch nur sehr bedingt anwendbar, da eine Reihe wichtiger Voraussetzungen erfüllt sein müssen:

a) es darf nur ein Komplexbildungs-Gleichgewicht vorliegen [46-49],

b) die Konzentration des Komplexes und der untersuchte Konzentrationsbereich müssen groß genug sein (mindestens: $0.2 \leqq x_c/x_a \leqq 0.8$ bzw. $0.2 \leqq \delta^{exp}/\delta_c \leqq 0.8$ [50]) und

c) eine Komponente muß in großem Überschuß vorliegen [51].

Die Voraussetzung b) ist besonders schwer einzuhalten, da in verdünnten Lösungen das Komplexbildungs-Gleichgewicht (2.22) nach links verschoben wird. Bei kleinen Gleichgewichtskonstanten wird dann die Konzentration von C zu klein und die Fehler für K_x und δ_c sehr groß.

Diese Fehler sind bei den graphischen Darstellungen der linearisierten Funktionen aber nur selten erkennbar, da für kleine Komplex-Konzentrationen auch andere stöchiometrische Modelle Geraden liefern. Mit Hilfe eines falsch berechneten K-Wertes kann die Voraussetzung b) nicht einmal überprüft werden, da dann auch x_c falsch berechnet wird. Deranleau [50] kommt daher zu dem Schluß, daß viele Arbeiten über schwache Molekülkomplexe einer genauen Überprüfung nicht standhalten. Die angegebenen Fehler für K beziehen sich fast ausnahmslos auf die Streuung der Meßwerte um die berechneten Geraden. Wenn die systematischen Fehler aber mit berücksichtigt werden, sind die Unsicherheiten der Gleichgewichts-Konstanten K und des Strukturparameters δ_c sehr viel größer.

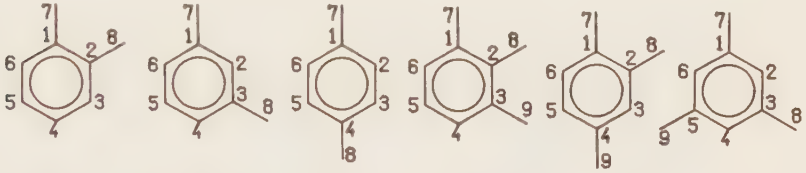
Eine direkte Anpassung der berechneten Werte an die gemessenen (ohne Linearisierung) ist wesentlich aufwendiger als die graphischen Verfahren und nur mit Hilfe der elektronischen Datenverarbeitung möglich.
Hierbei werden die unbekannten Parameter K und δ_c systematisch variiert, bis die Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentellen chem. Versch. optimal ist. Dieses Verfahren ist auch anwendbar bei mehreren simultanen Gleichgewichten und beliebigen Mischungsverhältnissen. Die Voraussetzung b) ist dann nicht direkt übertragbar, da sie nur für die einfache Komplexbildung nach (2.22) abgeleitet wurde. Es ist aber anzunehmen, daß sie für alle beteiligten Komplexe noch verschärft werden muß. Daher sind Tests erforderlich, um die Varianz der optimierten Parameter abzuschätzen.

3 Experimenteller Teil und Auswertungsmethoden

3.1 Experimenteller Teil

3.1.1 Nomenklatur und Bezifferung

Die untersuchten Methylbenzole wurden wie folgt bezeichnet und numeriert:



o-Xylol m-Xylol p-Xylol Hemellitol Pseudocumol Mesitylen (PSC)

Für chemisch äquivalente C-Atome werden im Folgenden nur die kleinsten Nummern aufgeführt. Die H-Atome erhalten die gleichen Nummern wie die C-Atome, an die sie gebunden sind.

3.1.2 Probenherstellung

3.1.2.1 Vorbereitung der Substanzen

Die reinen Methylbenzole (Fa. Baker, Holland) wurden wie bei Felbecker [15] mit $LiAlH_4$ getrocknet und unter Vakuum in Ampullen abgefüllt. Aluminiumbromid wurde nach Brauer [52] aus 99.99%iger Al-Folie und Brom hergestellt, durch Destillation über Aluminiumfolie im Vakuum gereinigt und ebenfalls in Ampullen eingeschmolzen [15]. Cyclohexan wurde über Molekularsieb getrocknet.

3.1.2.2 Präparation der Mischungen Aromat/Cyclohexan

Zur Messung der Selbstassoziation der Aromaten wurden die volumetrisch abgemessenen Mischungen Methylbenzol/Cyclohexan durch Ausfrieren unter 10^{-5}Torr ($1.33 \cdot 10^{-3}$Pa) entgast und abgeschmolzen.

3.1.2.3 Präparation der Mischungen Aromat/Aluminiumbromid

Das Hauptproblem bei der Präparation bildet der vollständige Wasserausschluß, da sonst gemäß Gl.(2.21) die intensiv gelbbraun gefärbten Proton-Additions-Komplexe entstehen.
Die Präparationsmethode von Chang [53] und Felbecker [15], mit $LiAlH_4$ als Trockenmittel, wurde modifiziert, so daß auch die Dichte, Viskosität und elektrische Leitfähigkeit der Mischungen gemessen werden konnten (Abb.3.1).

Nach Abschluß der Messungen wurden einige Proben mit NaOH zersetzt und mit HNO_3 angesäuert. Zur Bestimmung des Aluminiumbromid-Gehaltes wurde Br^- mit $AgNO_3$ potentiometrisch titriert. Diese Analysen ergaben weniger als 5% Abweichung von den aus den Einwaagen berechneten Konzentrationswerten.
Mit Hilfe der Atomabsorptions-Spektroskopie wurden Li-Gehalte von weniger als 0.05 mol% bezogen auf Al_2Br_6 gefunden. Eine Verfälschung der Meßergebnisse durch das Trockenmittel ist also nicht zu befürchten.
Die Handhabung der Ganzglas-Apparatur zur Präparation ist bei Felbecker [15] und in Kap.3.1.3 bis 3.1.5 näher beschrieben. Auf Grund der schlechten Löslichkeit von Aluminiumbromid in den Methylbenzolen bei Raumtemperatur ist der experimentell zugängliche Mischungsbereich begrenzt (Tab.3.1).

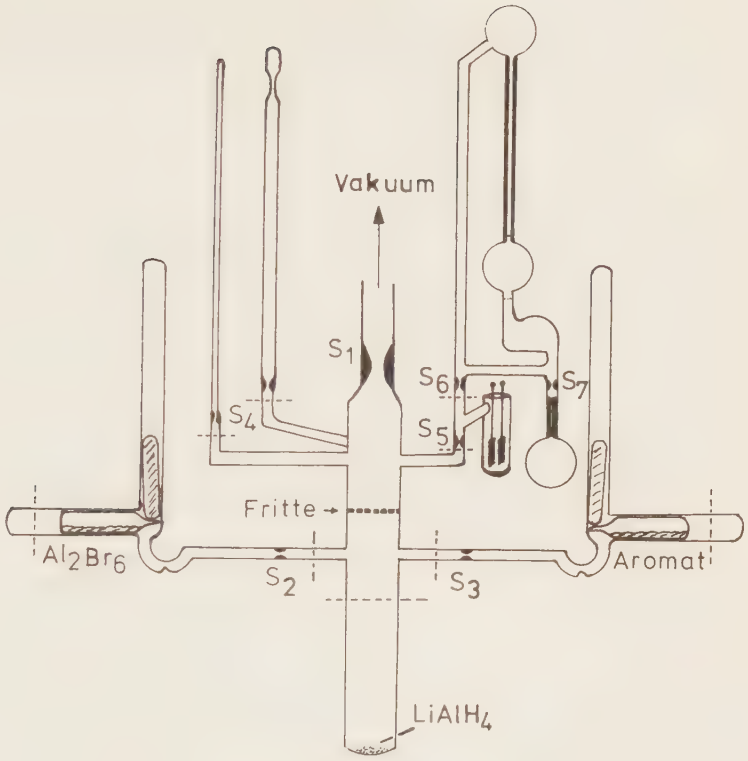


Abb.3.1

Ganzglas-Apparatur zur Präparation

Durch Aufheizen der ganzen Apparatur auf ca. 100°C kann eine vollständige Mischbarkeit der Komponenten erreicht werden. Dann ist aber die Viskosität der Aluminiumbromid-reichen Proben immer noch so groß, daß eine Filtration durch die Fritte innerhalb der Apparatur unmöglich wird. Eine weitere Temperaturerhöhung würde zu einem Überdruck führen, da der Dampfdruck der Aromaten zunimmt oder/und das Trockenmittel $LiAlH_4$

zersetzt wird. Als maximale Aluminiumbromid-Konzentration konnte bei Pseudocumol (PSC) der Molenbruch $x(Al_2Br_6)=0.664$ erreicht werden.

Aromat	MG / $gmol^{-1}$	ρ_{20} / gcm^{-3}	Fp / °C	Kp / °C	$10^6 \cdot \chi_m$ / cm^3mol^{-1} a)	μ/D b)	Lösl.-grenze c)
o-Xylol	106.17	0.897	-25.0	144	-76[d])	0.55	0.32
m-Xylol	106.17	0.868	-47.4	139	-76[d])	0.36	0.33
p-Xylol	106.17	0.861	+13.5	138	-76[d])	0.00	0.32
Hemellitol	120.20	0.894	-25.5	176	-88[d])		0.28
PSC	120.20	0.876	-60.5	170	-101.0		0.45
Mesitylen	120.20	0.864	-52.7	165	-92.32	0.00	0.40
Al_2Br_6	533.38	2.64[e])	+97.5	257	-1.43[d])	0.00	----
$CDCl_3$	120.39	1.500	-64.1	61	-59.3		
$(CD_3)_2SO$	84.17	1.18	+18.0	181	-48[d])		

Tab.3.1

Einige physikalische Eigenschaften der untersuchten Stoffe

a) Molsuszeptibilität [54],

b) elektrische Dipolmomente [54] (1D = $3.33 \cdot 10^{-30}$ Cm),

c) maximaler Molenbruch von Al_2Br_6 bei 20°C,

d) berechnet aus Inkrementen [55],

e) für unterkühlte Schmelze [65].

3.1.3 NMR-Messungen

Die NMR-Spektren wurden mit einem SXP 4-100-Spektrometer der Fa. Bruker, Karlsruhe, bei einer Feldstärke von 2.114T aufgenommen.

3.1.3.1 ^{13}C- und ^{27}Al-NMR-Spektren

Aus den in Kap.2.2.3 aufgeführten Gründen wurde ein externer Standard benutzt. Die 7.5mm-Probenröhrchen wurden konzentrisch in 10mm-NMR-Meßröhrchen untergebracht, die den Standard enthielten, womit auch gleichzeitig über ein Deuterium-Lock-System das Magnetfeld stabilisiert wurde.
In Tab.3.2 sind einige wichtige Meßparameter zusammengestellt.
Die NMR-Spektren des reinen Aluminiumbromids konnten wegen zu großer Linienbreiten nicht gemessen werden.

Kernart	Sender-frequenz/ MHz	Sweep-weite/ Hz	Sweep-Anzahl	digitale Auflösung/ Hz	Meßzeit/ h	Standard
^{13}C	22.63	2000	1000 - 30000	0.25	3 - 24[a])	$CDCl_3$ bzw. $(CD_3)_2SO$
^{27}Al	23.45	10000	1000	2.5	1	$AlCl_3/D_2O$

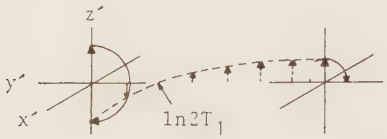
Tab.3.2

Meßparameter für die NMR-Spektren

a) 3h für ^{1}H-entkoppelte Spektren,
24h für ^{1}H-gekoppelte Spektren

3.1.3.2 Relaxationszeit-Messungen

Die Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 der ^{13}C-Atome wurden mit Hilfe der Inversion-Recovery-Methode [18] unter ^1H-Entkopplung bestimmt (Impulsfolge:$(180^o - \tau - 90^o - T_D)_N$, Abb.3.2).Zur Ermittlung der dipolaren Anteile T_1^{DD} wurden die Kern-Overhauser-Effekte durch Integration der ^1H-gekoppelten und ^1H-entkoppelten Spektren bestimmt.



Folge: $(180^o \text{——} \tau \text{——} 90^o\text{-}T_D)_N$

Abb.3.2

Inversion-Recovery-Impulsfolge zur Messung von T_1

$$M_z = M_o\,[1 - 2\exp(-\tau/T_1)]$$

3.1.4 Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit wurde in einer Zelle mit zwei flachen Pt-Elektroden (Abb.3.3) und einer Wechselstrom-Meßbrücke (Modell LBR, WTW Weilheim) gemessen (erforderliche Meßbereiche: 10^2 bis $10^9\Omega$). Nach der Messung wurde die gesamte Lösung in das Viskosimeter überführt und die Leitfähigkeits-Meßzelle bei S_6 abgeschmolzen.

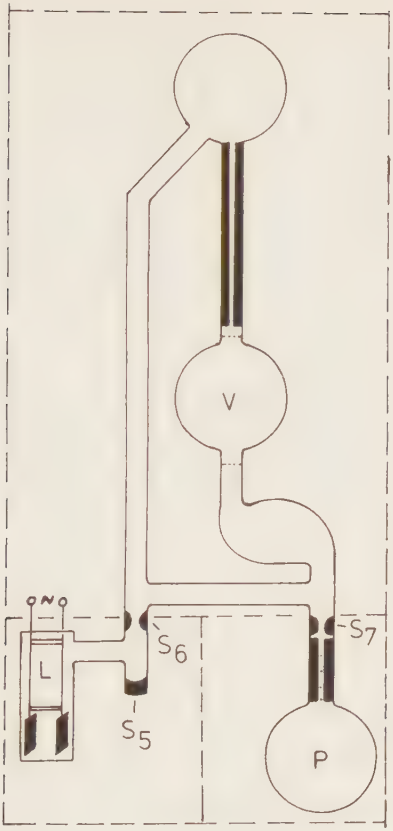


Abb.3.3

Ausschnitt aus Abb.3.1

Teil der Apparatur zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, Viskosität und Dichte

L: Leitfähigkeits-Meßzelle,

P: Pyknometer,

V: Viskosimeter (Maße der Kapillare: 8cm lang, Innendurchmesser ca. 0.2mm)

3.1.5 Viskositätsmessung

Für die Viskositätsmessung wurden "Ubbelohde-Viskosimeter" (Eigenbau) benutzt (Abb.3.3), die mit bidestilliertem Wasser geeicht wurden. Zur Temperierung diente ein schwenkbarer Durchflußthermostat (Eigenbau) mit eingebauter Halterung, die eine senkrechte Anordnung der Viskosimeter sicherstellte.

3.1.6 Dichtemessung

Die Lösung wurde aus dem Viskosimeter in das Pyknometer überführt und bei S_7 abgeschmolzen. Die Höhe der Flüssigkeitssäule wurde bei ca. 20°C und 60°C an den angebrachten Markierungen abgelesen, das Gefäß mit Inhalt gewogen und direkt unterhalb S_7 geöffnet. Durch Auswiegen mit den entsprechenden Wassermengen konnten dann die zugehörigen Volumina berechnet und damit die Dichten bestimmt werden.

Mit Hilfe des in Kap.3.1.4 - 3.1.6 beschriebenen Verfahrens wird der Substanzbedarf auf etwa 5ml Lösung begrenzt. Dies ist wegen der aufwendigen präparativen Arbeiten vorteilhaft.

3.2 Auswertungsverfahren

3.2.1 Modellvorstellungen und Voraussetzungen

Für die Interpretation der NMR-Daten wird davon ausgegangen, daß nur die vier Spezies A, B, C und D von Bedeutung sind und daß deren Bildung und Zerfall durch die Gl.(3.1)und(3.2) mit den Gleichgewichtskonstanten K_1 - K_3 (Abkürzung: Gl.gew. konst.) ausreichend beschrieben werden kann:

$$(3.1) \quad A + B \overset{K_1}{\rightleftharpoons} C$$

$$(3.2) \quad A + C \overset{K_2}{\rightleftharpoons} 2D$$

$$(3.2\,a) \quad A + \tfrac{1}{2}B \overset{K_3}{\rightleftharpoons} D$$

Dabei sind:

A: reiner Aromat,

B: reines Al_2Br_6,

C: reiner Komplex Aromat·Al_2Br_6 und

D: reiner Komplex Aromat·$AlBr_3$.

Der Komplex C kann bei den folgenden Modellen nicht von anderen Komplexen gleicher Stöchiometrie (z.B. Aromat·$2AlBr_3$) unterschieden werden.

Drei Modelle werden benutzt:

Modell 1 mit den Gleichgewichten (3.1) und (3.2) oder (3.1) und (3.2 a),

Modell 2 mit dem Gleichgewicht (3.1) und

Modell 3 mit dem Gleichgewicht (3.2 a).

Eine Dissoziation von Al_2Br_6 als Vorstufe zum Komplex D ist wegen der großen Dissoziationsenthalpie von Al_2Br_6 ($111 kJmol^{-1}$ [3])unwahrscheinlich.

Die Grenzfälle von Modell 1, wenn kein C bzw. kein D gebildet wird, lassen sich aus mathematischen Gründen besser mit den Modellen 2 bzw. 3 beschreiben (s.u.).

Weitere Voraussetzungen sind:

a) Für die Aktivitätskoeffizienten der beteiligten Stoffe gilt (Kap.5.2.1):

(3.3 a) $\frac{f_c}{f_a \cdot f_b} = 1$, (3.3 b) $\frac{f_d^2}{f_a \cdot f_c} = 1$ und

(3.3 c) $\frac{f_d}{f_a \sqrt{f_b}} = 1$.

b) Die chem. Versch. der reinen Stoffe sind unabhängig von der Temperatur und der Zusammensetzung der Mischung (Kap.4.1.2).

c) Die Reaktions-Enthalpieen und -Entropieen für Gl.(3.1) und (3.2) sind Temperatur-unabhängig (Kap.5.2.2).

d) Die unspezifischen Wechselwirkungsanteile σ_W und σ_a können vernachlässigt werden (Kap.2.2.1).

e) Die chem. Versch. der Mischungen sind das gewichtete Mittel aus den beteiligten Stoffen (Kap.2.1.4), da in den NMR-Spektren keine zusätzlichen Signale auftreten (schneller Austausch, Kap.2.2.1).

3.2.2 Berechnung thermodynamischer Daten aus den chem. Versch.

Basierend auf den vorgestellten Modellen lassen sich theoretische Werte für die chem. Versch. δ^{ber} der Atomkerne in den Mischungen von A und B berechnen.

An dieser Stelle soll nur Modell 1 betrachtet werden. Eine genaue Herleitung der folgenden Gleichungen und der Gleichungen für die Modelle 2 und 3 befindet sich im Anhang.

Mit den Definitionen:

x: Einwaage-Molenbruch von B,

a,b,c,d: Gleichgewichts-Molenbrüche von A,B,C,D,

$\delta_a, \delta_b, \delta_c, \delta_d$: chem. Versch. der reinen Stoffe A,B,C,D

und den Voraussetzungen in Kap.3.2.1 ergeben sich die vier linear unabhängigen Gleichungen (3.4) - (3.7):

(3.4) $1 = a + b + c + d$,

(3.5) $x = \frac{b + c + 1/2 \cdot d}{a + b + 2c + 3/2 \cdot d}$,

(3.6) $K_1 = \frac{c}{a \cdot b}$,

(3.7) $K_2 = \frac{d^2}{a \cdot c}$,

mit den sechs Unbekannten a,b,c,d,K_1 und K_2. Die Molenbrüche a bis d können als Funktion von K_1, K_2 und x dargestellt werden:

(3.8) $b^2 \cdot 2K_1x + b^{3/2} \cdot K_1K_2(x+1) + b \cdot 2(K_1+2K_1x+1) +$

$+ b^{1/2} \cdot K_1K_2(1-3x) - 2x = 0,$

(3.9) $a = \frac{1 - 3x + b(x+1)}{(x-1) \cdot (K_1 b-1)}$,

(3.10) $c = K_1 ab$,

(3.11) $d = \sqrt{K_2 ac}$.

Aus (3.8) läßt sich b mit der Nebenbedingung $0 \leq b \leq 1$ berechnen bei Vorgabe von K_1, K_2 und x. Hierbei muß jedoch sichergestellt werden, daß die Lösung von b eindeutig ist (s. Kap. 8.1.1). Mit Hilfe der Molenbrüche a bis d läßt sich die chem. Versch. δ^{ber} berechnen:

(3.12 a) $\delta^{ber} = \delta_A + \frac{c}{a+c+d} \cdot (\delta_C - \delta_A) + \frac{d}{a+c+d} \cdot (\delta_D - \delta_A)$

(für ein ^{13}C-Signal), bzw.:

(3.12 b) $\delta^{ber} = \delta_B + \frac{c}{b+c+d} \cdot (\delta_C - \delta_B) + \frac{d}{b+c+d} \cdot (\delta_D - \delta_B)$

(für ein ^{27}Al-Signal).

Zur Bestimmung der verbleibenden unbekannten Parameter K_1, K_2, δ_C, δ_D und δ_B*) wird das Minimum der Fehlerfunktion

$$F = \sum_i [w_i(\delta_i^{exp} - \delta_i^{ber})^2] \qquad (3.13)$$

gesucht. Der Index i steht für unterschiedliche Einwaagen x, und die Wichtungsfaktoren w_i berücksichtigen die Meßfehler (s.u.).

Für die Lösung dieses Problems stehen eine Vielzahl von Methoden zur Verfügung [56,57,58] , die mit Hilfe der elektronischen Datenverarbeitung benutzt werden können.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Gradienten-Methode mit quadratischer Konvergenz entwickelt. Sie basiert auf dem Verfahren von Fletcher und Powell [57], das besonders für Funktionen mit vielen Parametern geeignet ist. Dann müssen jedoch analytische Ausdrücke für alle 1.Ableitungen von F nach den Variablen bekannt sein.

Im Laufe der Auswertungen erwies es sich als notwendig, die Zahl der freien Parameter bezogen auf die Zahl der Meßpunkte so weit wie möglich zu vermindern. Andernfalls werden die Minima von F sehr flach und damit die Unsicherheiten der optimierten Parameter zu groß (s.Kap.2.4).

Es wurden deshalb alle Signale der NMR-Spektren eines Systems zur Auswertung herangezogen und nicht - wie sonst üblich - nur ein Signal einer Kernsorte. Im System PSC/Aluminiumbromid erhält man z.B. im ^{13}C-NMR-Spektrum neun meßbare Signale für die nicht-äquivalenten C-Atome und ein meßbares Signal im ^{27}Al-NMR-Spektrum. Damit benötigt man insgesamt 23 Parameter,

---

*) δ_B ist im Gegensatz zu δ_A nicht meßbar.

die optimiert werden müssen:

9 δ_C-Werte für die 9 ^{13}C-Signale des Komplexes C,

9 δ_D-Werte für die 9 ^{13}C-Signale des Komplexes D,

1 δ_C-Wert für das ^{27}Al-Signal des Komplexes C,

1 δ_D-Wert für das ^{27}Al-Signal des Komplexes D,

1 δ_B-Wert für das ^{27}Al-Signal von reinem Al_2Br_6 und K_1 und K_2.

Damit hat sich zwar die Zahl der Parameter von 4 auf 23 erhöht, aber die Zahl der Meßwerte pro Mischung wächst von 1 auf 10.

Weiterhin wurden für die Gl.gew.konst. die Beziehungen

$$(3.14\ a) \qquad \ln K_1 = \frac{\Delta S_1}{R} - \frac{\Delta H_1}{RT} \quad \text{und}$$

$$(3.14\ b) \qquad \ln K_2 = \frac{\Delta S_2}{R} - \frac{\Delta H_2}{RT}$$

zugrunde gelegt, die für Temperaturunabhängigkeit von ΔH und ΔS gelten (s. Voraussetzungen).

Bei 9 Temperaturen werden die je 9 temperaturabhängigen K_1- und K_2-Werte durch die 4 Parameter ΔS_1, ΔS_2, ΔH_1 und ΔH_2 ersetzt. (Die Parameter δ_A, δ_B, δ_C und δ_D sind voraussetzungsgemäß temperaturunabhängig.)

In Tab.3.3 sind die Zusammenhänge zwischen der Zahl der Parameter und der Meßpunkte für zwei extreme Auswertungsmethoden dieser Arbeit aufgeführt.

Die Fehlerfunktion hat dann die Form

$$(3.15) \qquad F = \sum_{ijk}\sum\sum[w_{ijk}(\delta^{exp}_{ijk} - \delta^{ber}_{ijk})^2]$$

mit den Indizes

i für die Einwaage-Molenbrüche x_i,

j für die chemisch nicht-äquivalenten Atome und

k für die verschiedenen Temperaturen.

Die ^{13}C-Daten wurden alle gleich gewichtet (w=1), obwohl die Meßfehler für große x-Werte und tiefe Temperaturen größer sind, da dies die charakteristischen Bereiche der Meßkurven sind und hier nicht so viele Meßdaten zugänglich waren.
Die ^{27}Al-Daten wurden - wie üblich - mit dem Kehrwert der Meßfehler gewichtet (1/w = 2.5% der Linienbreite), da die charakteristischen Bereiche der ^{27}Al-Meßkurven bei kleinen x-Werten liegen.

	Methode 1	Methode 2
benutzte NMR-Signale pro Mischung	1	10
Zahl der Mischungen	15	15
Zahl der Temperaturen	1	9
n: Zahl der Meßpunkte	15	1153 *)
Zahl der Parameter für K	2	0
" " " " $\Delta S, \Delta H$	0	4
" " " " δ_C, δ_D	2	20
" " " " δ_B	0	1
N: Gesamtzahl der Parameter	4	25
N/n: Zahl der Parameter pro Meßpunkt	4/15=0.27	25/1153=0.022
Zahl der Parameter pro Kurve $\delta=f(x)$	4/1=4	25/90=0.28

Tab.3.3

Zahl der Parameter und Meßpunkte bei verschiedenen Auswertungsmethoden (für PSC/Aluminiumbromid)

* nicht alle Signale bei allen T- und x-Werten meßbar. Deshalb ist $n < 10 \cdot 15 \cdot 9 = 1350$.

3.2.3 Rechenprogramm

Das Programm-Schema von Fletcher und Powell [57] setzt voraus, daß die betrachtete Funktion F und der Gradient $|g\rangle$ in allen Punkten berechnet werden können.
Da in der Nähe des Minimums einer beliebigen Funktion F die Terme 2.Ordnung der Taylor-Entwicklung dominieren, läßt sie sich dort in der Form der allgemeinen quadratischen Gleichung in n Dimensionen darstellen:

$$(3.16) \quad F = F_o + \sum_{i=1}^{n} (a_i x_i) + \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} (G_{ij} x_i x_j)$$

mit den Argumenten x_i und den Koeffizienten a_i und G_{ij}.
In der Dirac´schen Notierung [59] mit den Symbolen $\langle x|$ und $|x\rangle$ für Zeilen- und Spaltenvektoren wird Gl.(3.16) zu

$$(3.17) \quad F = F_o + \langle a|x\rangle + \frac{1}{2}\langle x|G|x\rangle \ .$$

Weiter gilt:

$$(3.18) \quad |g\rangle = |a\rangle + G|x\rangle \ ,$$

wobei $|g\rangle$ der Gradient und G die Matrix der 2.Ableitungen von F sind.
Bei vorgegebener Matrix G kann der Differenzvektor zwischen einem Punkt $|x\rangle$ und dem Minimum $|x_o\rangle$ von F berechnet werden zu:

$$(3.19) \quad |x_o\rangle - |x\rangle = -G^{-1}|g\rangle \ .$$

Die Gl.(3.19) gilt streng nur für den Fall, daß F eine quadratische Funktion ist. In der Nähe des Minimums einer allgemeinen Funktion gilt (3.19) näherungsweise für kleine Differenzen $|x_o\rangle - |x\rangle$.

Bei dem Rechenverfahren wird die Matrix G^{-1} nicht direkt bestimmt. Stattdessen wird eine vorgegebene positiv definite symmetrische Matrix H (z.B. die Einheitsmatrix) nach jeder i-ten Iteration verändert (unter Benutzung der Information dieses Iterationsschrittes), so daß bei Konvergenz die Matrix H identisch mit G^{-1} am Minimum wird.
Die Schrittrichtung $|s^i\rangle$ der i-ten Iteration ist hierbei wegen Gl.(3.19)

$$|s^i\rangle = -H^i|g^i\rangle, \tag{3.20}$$

und die Schrittlänge α wird so gewählt, daß längs der Linie

$$|x^{i+1}\rangle = |x^i\rangle + \lambda|s^i\rangle \tag{3.21}$$

der Funktionswert $F(|x^{i+1}\rangle)$ minimal wird in Bezug auf λ.
Die Rechnung wird abgebrochen, wenn der berechnete Abstand vom Minimum $\langle s^i|s^i\rangle^{1/2}$ oder der Betrag des Gradienten $\langle g^i|g^i\rangle^{1/2}$ kleiner als eine vorgegebene Genauigkeit wird.

Da im vorliegenden Fall F und $|g\rangle$ nur für positive Werte der Gl.gew.konst. definiert sind, wurden physikalisch sinnvolle Randbedingungen für die Parameter $|x\rangle$ in das Programm aufgenommen ($0 \leq K_1, K_2, K_3 \leq 10^{10}$).
Um die großen Rechenzeiten zu verkürzen, war es außerdem notwendig, die Zahl der Funktions- und Gradientenbestimmungen möglichst klein zu halten. Dies wurde bei der Berechnung von $|x^{i+1}\rangle$ nach Gl.(3.21) durch einige Tests und kubische Interpolation [58] erreicht. Da im Laufe einer Rechnung die Werte für α in weiten Grenzen variierten (ca. $10^{-6} \leq \alpha \leq 10^{+6}$), aber trotzdem sehr genau bestimmt werden mußten (ca. 10^{-3}% von α bei ca. 5 F- und $|g\rangle$ -Bestimmungen), war dieser Teil des Rechenprogramms besonders problematisch.

Da die Gleichungen schlecht konditioniert waren (ungünstige Meßpunkte, da i.a. $0 \leq x(Al_2Br_6) \leq 0.4$), wurde es außerdem notwendig, die Rundungsfehler klein zu halten (z.B. bei Matrixmultiplikationen). Sonst erfolgte häufig ein Abbruch der Optimierung wegen falscher Berechnung der Schittrichtung (H nicht mehr positiv definit).
In einigen Fällen war es auch zweckmäßig, die Kehrwerte der Parameter zu optimieren, da sie sonst wegen kleiner Gradienten nahezu unverändert blieben (s. Anhang Kap.8.1.1).

Im Anschluß an die Bestimmung der Parameter wurden Konvergenz- und Varianz-Tests durchgeführt (s.Kap.5.2.2) und in zweifelhaften Fällen neue Startwerte vorgegeben.
In Abb.3.4 ist ein grobes Flußschema des Rechenprogramms dargestellt, das auf dem Rechner TR 445 der Universität Düsseldorf durchgeführt wurde.

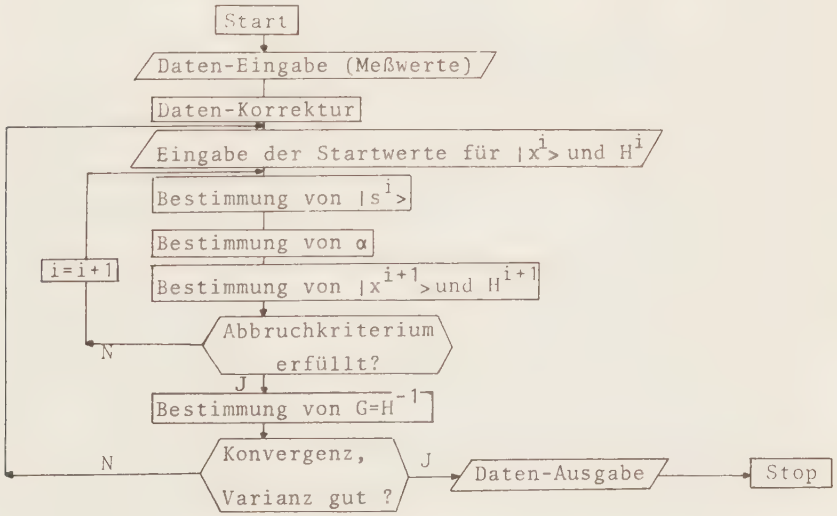


Abb.3.4 Flußschema des Rechenprogramms

4 Meßergebnisse

4.1 NMR-Daten

4.1.1 Überblick über die NMR-Spektren

In Abb.4.1 sind einige typische ^{13}C-NMR-Spektren dargestellt. (Wenn nichts Gegenteiliges erwähnt wird, sind die ^{13}C-NMR-Spektren immer Protonen-Breitband-entkoppelt.)
Gegenüber den Spektren der reinen Aromaten treten keine neuen Linien auf, sondern nur Verschiebungen. Die Linienbreiten nehmen mit steigendem Aluminiumbromid-Gehalt und fallender Temperatur nur wenig zu.
Die ^{27}Al-NMR-Spektren lassen dagegen eine starke Abhängigkeit der Linienbreite von der Temperatur und Zusammensetzung der Mischung erkennen (Abb.4.2).

4.1.2 Chemische Verschiebung der reinen Aromaten

4.1.2.1 Temperaturabhängigkeit

Die chem. Versch. der reinen Aromaten variieren im untersuchten Temperaturbereich von 233 bis 403K um maximal $\pm$0.2ppm bezogen auf die externen Standards $CDCl_3$ bzw. $(CD_3)_2SO$ (s.Anhang Kap.8.2.3). Da diese Effekte bei Chloroform und Dimethylsulfoxid gegenläufig sind, ändern die Standard-Signale ihre Lage wahrscheinlich stärker mit der Temperatur als die Aromaten-Signale (etwa gemäß Abb.4.3). Die Verschiebung der Standardsignale hat in diesem Fall keinen Einfluß auf die nachfolgenden Rechnungen, da nur die chem. Versch. der Mischungen bezogen auf die reinen Aromaten benötigt werden.

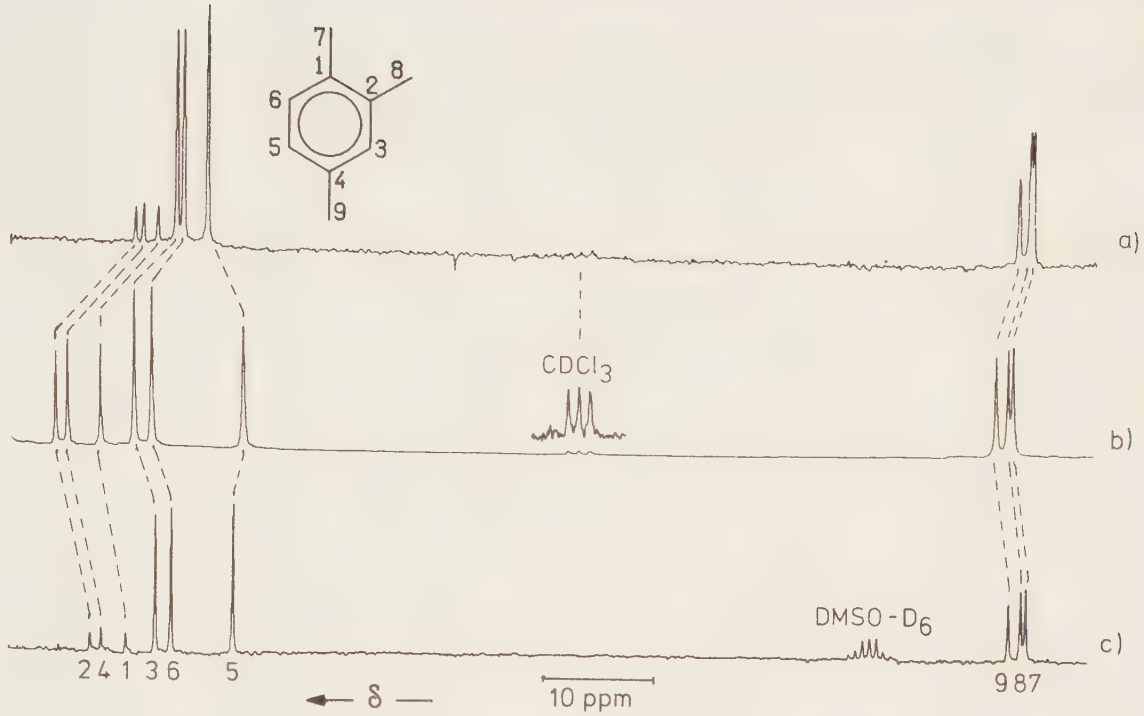


Abb.4.1

^{13}C-NMR-Spektren des Systems PSC/Aluminiumbromid mit: a) $x(Al_2Br_6)=0$; T=303K
b) $x(Al_2Br_6)=0.42$; T=303K
c) $x(Al_2Br_6)=0.42$; T=363K

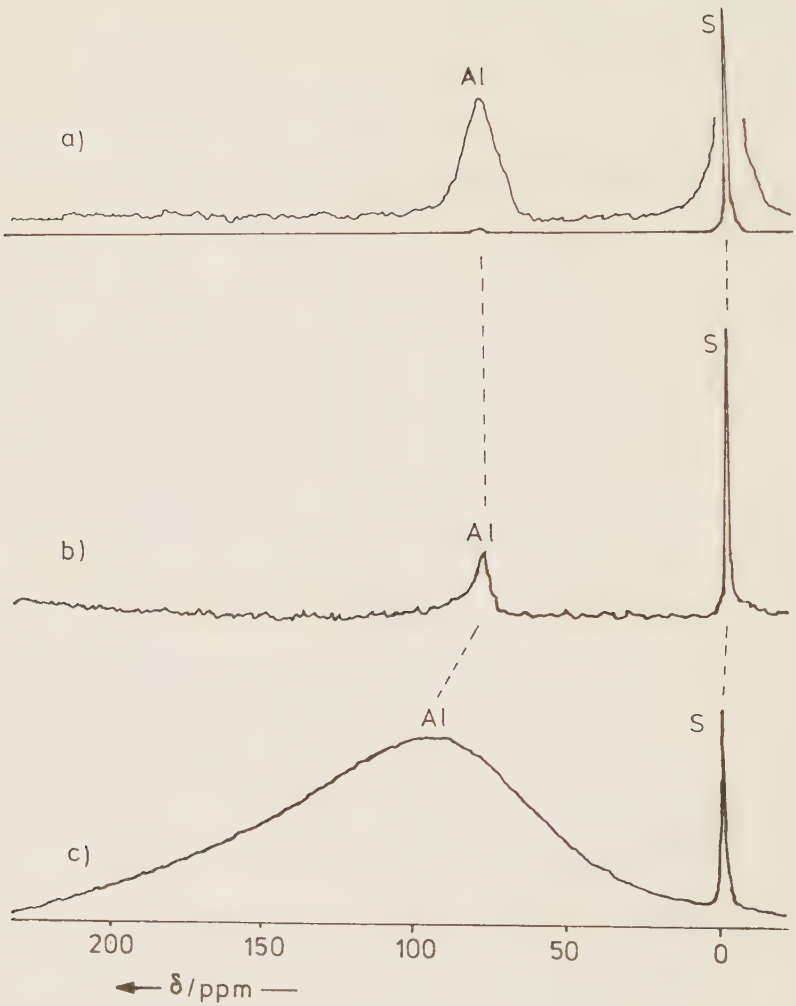


Abb.4.2

^{27}Al-NMR-Spektren des Systems PSC/Aluminiumbromid mit:

a) $x(Al_2Br_6)=0.006$; T=303K

b) $x(Al_2Br_6)=0.006$; T=363K

c) $x(Al_2Br_6)=0.420$; T=363K

S: Signal des Standards $AlCl_3/D_2O$

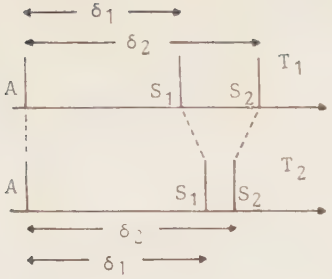


Abb.4.3

Temperaturabhängigkeit von Methylbenzol- und Standardsignalen (S) mit den daraus erhaltenen chem. Versch. der Aromaten (A), δ_1 und δ_2.
δ_1 wächst mit steigender Temperatur im Gegensatz zu δ_2 ($T_1 > T_2$).

In jedem Falle sind die Temperaturabhängigkeiten der ^{13}C-Signale reiner Stoffe gering. Selbst für ^{1}H-Signale sind nur Temperatureffekte von ±0.2ppm bei 220 ≦ T ≦ 370K beobachtet worden [60], obwohl die Protonen an der Peripherie der Moleküle liegen und damit empfindlicher auf unspezifische Wechselwirkungen reagieren sollten.

4.1.2.2 Einfluß der Selbstassoziation

Die ^{13}C-NMR-Spektren der PSC/Cyclohexan-Mischungen zeigen - im Gegensatz zu den ^{1}H-NMR-Spektren von Aromaten [61] - nur geringfügige Änderungen der chem. Versch. (0.05ppm).
Eine Wechselwirkung der Aromaten untereinander (Selbstassoziation) wurde daher bei allen Methylbenzolen vernachlässigt.

4.1.3 Linienbreiten

Bei den ^{13}C-NMR-Spektren betragen die Linienbreiten (bei halber Signalhöhe) generell ca. 2Hz (0.1ppm). Bei Temperaturen knapp über dem Schmelzpunkt der Mischungen werden sie größer (bis maximal 15 Hz).

Im Gegensatz dazu sind die Linienbreiten der ^{27}Al-NMR-Spektren sehr viel größer und hängen zudem stark von der Temperatur und Zusammensetzung der Mischung ab (Abb.4.4 und Anhang Kap.8.2.2). Die Linienbreiten steigen mit wachsendem Aluminiumbromid-Gehalt der Mischungen auf einige 1000Hz in der Reihenfolge p-Xylol ≈ m-Xylol < o-Xylol ≈ Mesitylen < PSC < Hemellitol. Der Einfluß der Temperatur ist in Abb. 4.4 exemplarisch durch die Werte für Mesitylen/Aluminiumbromid bei 305K dargestellt.

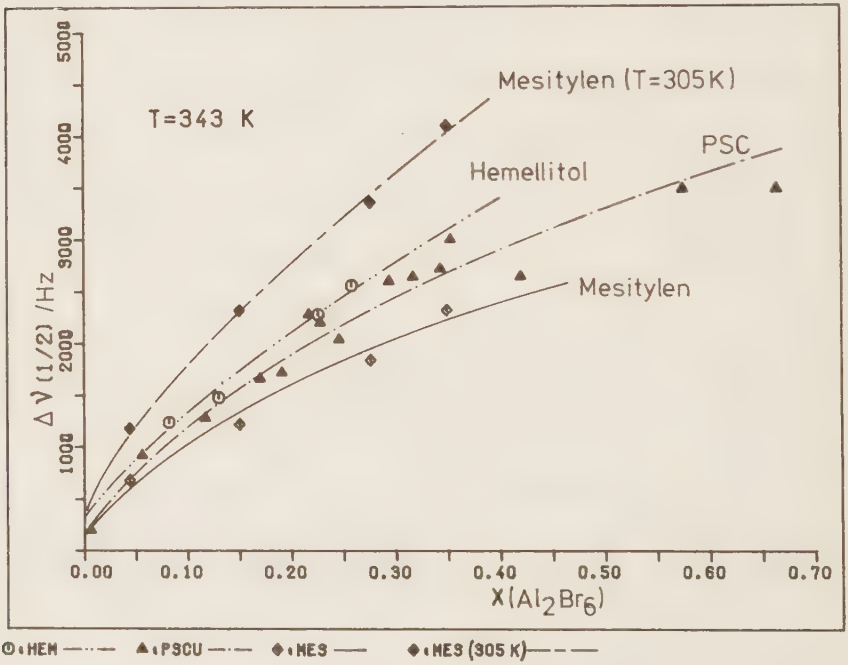


Abb.4.4a)

Linienbreite $\Delta\nu(1/2)$ der ^{27}Al-NMR-Signale für Trimethylbenzol/Aluminiumbromid-Mischungen bei T=343K

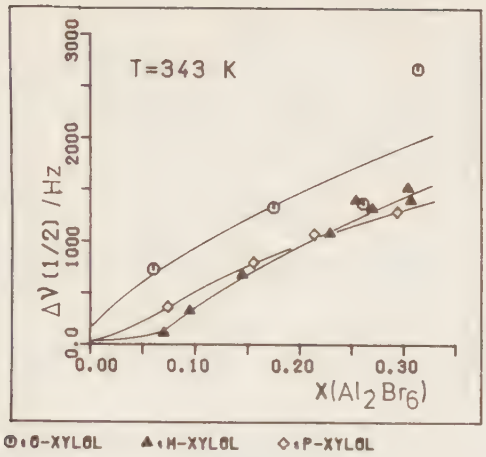


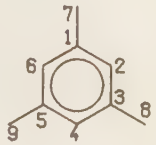
Abb.4.4b)
Linienbreite $\Delta\nu(1/2)$ der ^{27}Al-NMR-signale für Dimethylbenzol/ Aluminiumbromid-Mischungen bei T=343K

4.1.4 Kopplungskonstanten $^{n}J(CH)$

In Tab.4.1 sind einige ^{13}C-^{1}H-Kopplungskonstanten für die Systeme Mesitylen/Aluminiumbromid und Hemellitol/Aluminiumbromid wiedergegeben. Sie wurden aus den gekoppelten ^{13}C-NMR-Spektren bei 300K erhalten. Da sich die Signale teilweise überlagern, konnten nicht alle Kopplungskonstanten bestimmt werden.

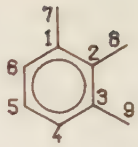
Die Kopplungskonstanten über eine Bindung werden mit steigendem Aluminiumbromid-Gehalt etwas größer, die über zwei und drei Bindungen kleiner. Ein quantitativer Zusammenhang ist wegen der geringen Effekte nicht erkennbar.

$x(Al_2Br_6)$	$^{1}J(C_2H_2)$	$^{1}J(C_7H_7)$	$^{2}J(C_1H_7)$	$^{3}J(C_2H_7)$	$^{3}J(C_7H_2)$
0.000	153.6	125.4	5.9	5.5	5.1
0.150	155.0	126.0	5.9	5.3	5.0
0.276	156.0	127.0	5.7	5.2	4.7
0.350	156.8	127.3	5.8	5.2	4.6



Tab.4.1a) ^{13}C-^{1}H-Kopplungskonstanten in Hz für Mesitylen

$x(Al_2Br_6)$	$^1J(C_4H_4)$	$^1J(C_5H_5)$	$^1J(C_7H_7)$	$^1J(C_8H_8)$
0.00	156.6	158.2	124	122
0.13	157.0	157.7	127	125
0.26	158.7	160.6	127	127



Tab.4.1b)

^{13}C-^1H-Kopplungskonstanten für Hemellitol/Aluminiumbromid in Hz

4.1.5 Chemische Verschiebung der Systeme Methylbenzol/ Aluminiumbromid

Für die folgenden Ausführungen ist es zweckmäßig, ein neues Maß für die chem. Versch. der ^{13}C-Spektren zu definieren:

$$(4.1) \quad \Delta = \delta_x - \delta_o$$

mit δ_o: chem. Versch. des reinen Aromaten (x=0) und

δ_x: chem. Versch. des Aromaten in der Mischung mit $x(Al_2Br_6)=x$. (Positive Werte für Δ und δ bedeuten Tieffeldverschiebung.)

Damit wird eine mögliche Temperaturabhängigkeit der δ-Werte (Kap.2.1.4.1) der reinen Aromaten kompensiert, und die Meßeffekte werden übersichtlicher. (Für ^{27}Al-Daten können keine Δ-Werte bestimmt werden, da reines Al_2Br_6 nicht gemessen wurde.)

In Abb.4.5 und 4.6 sind einige Meßergebnisse und die mit Modell 1 berechneten chem. Versch. $\Delta(^{13}C)$ bzw. $\delta(^{27}Al)$ für PSC und Mesitylen dargestellt. Bei allen Werten sind die Unterschiede in den Suszeptibilitäten von Meßlösung und Standard durch eine Korrektur berücksichtigt (Korrektur und δ-Werte s. Anhang Kap. 8.2.1 und 8.2.3).

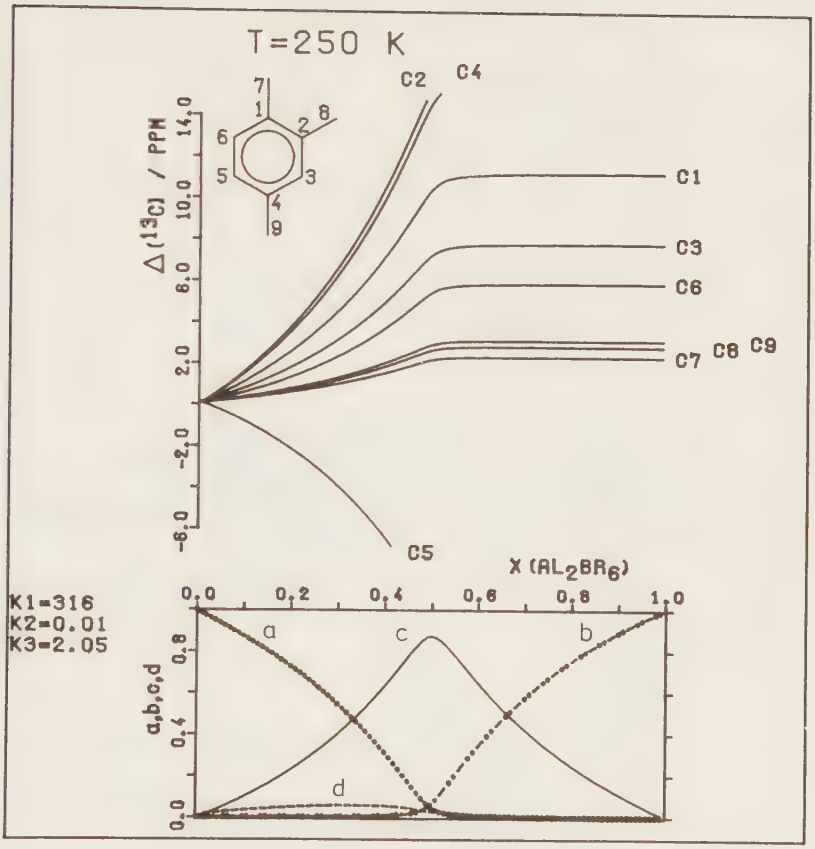


Abb.4.5a)

Chemische Verschiebung und Konzentrationsprofile des Systems PSC/Aluminiumbromid

Durchgezogene Linien berechnet nach Modell 1 mit den Gl.gew.konst. K_1 - K_3 für T=250K

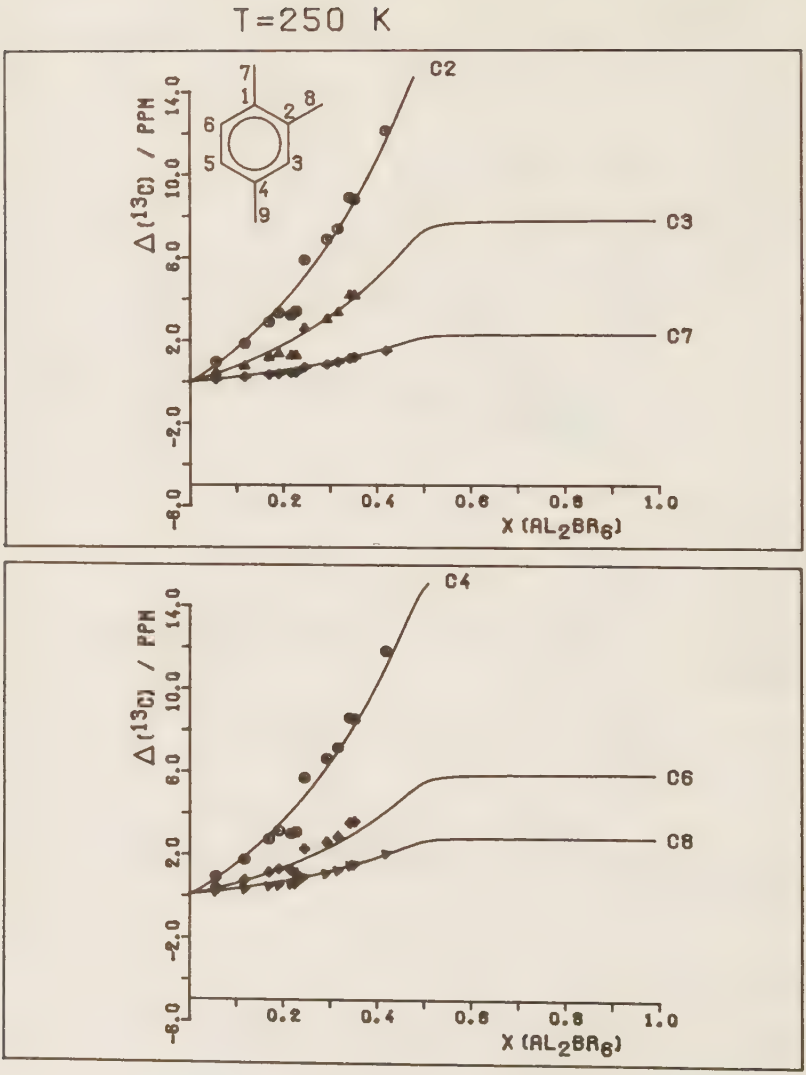


Abb.4.5a) (Fortsetzung)

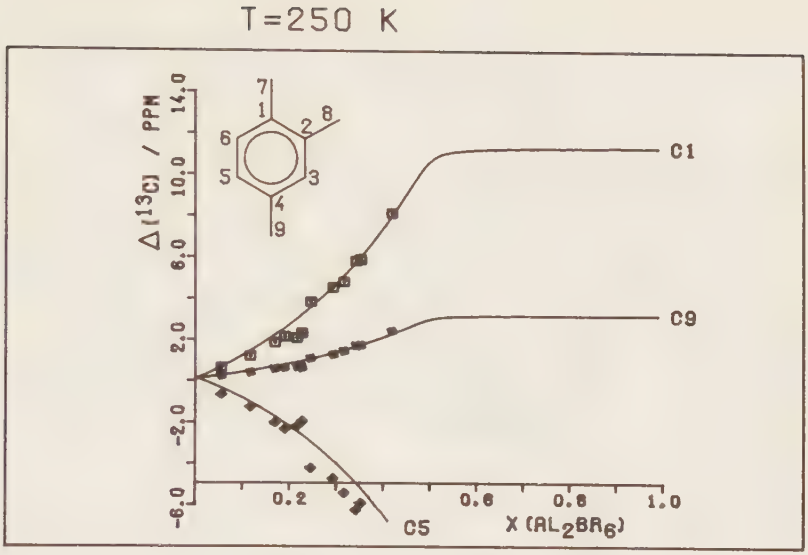


Abb.4.5a) (Fortsetzung)

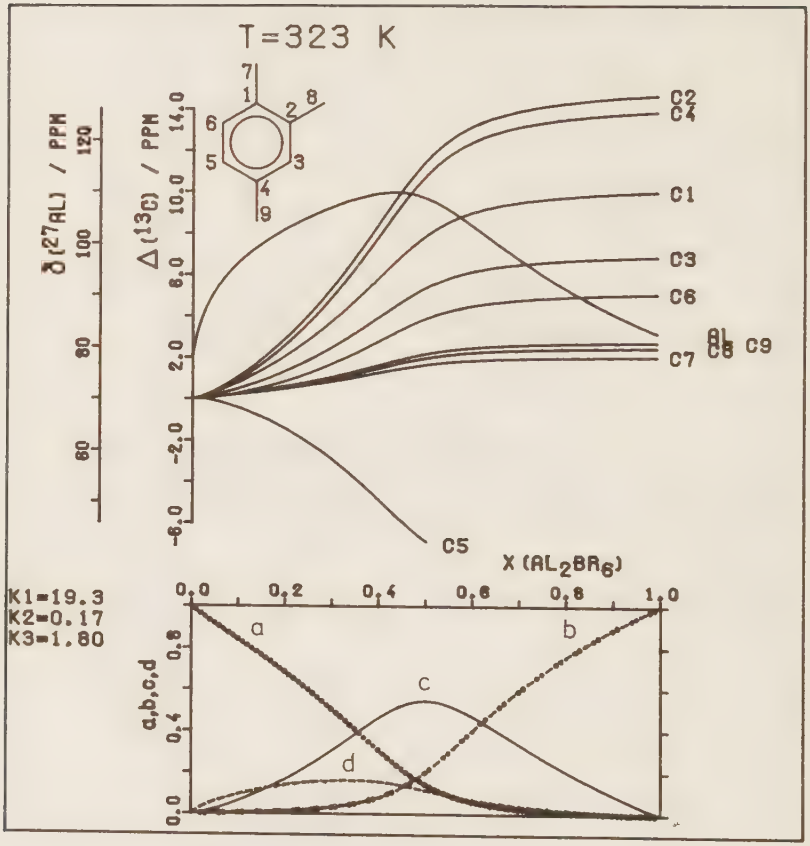


Abb.4.5b)

Wie Abb.4.5a), aber T=323K

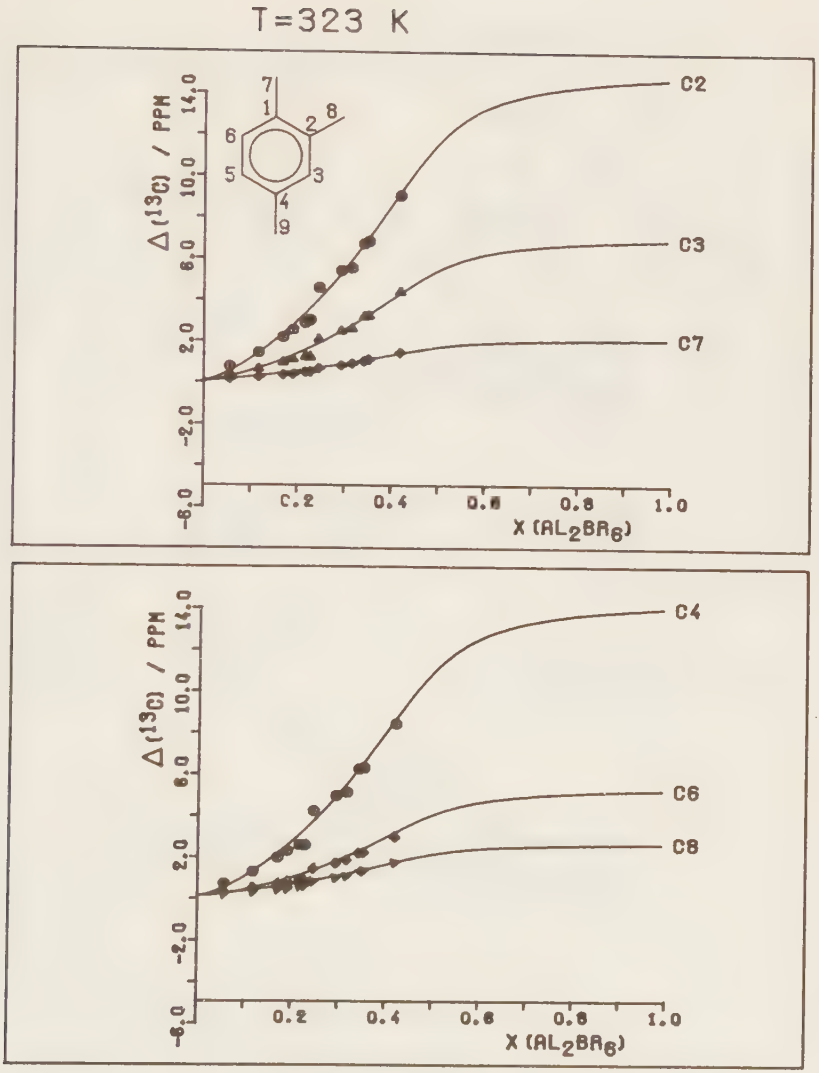


Abb.4.5b) (Fortsetzung)

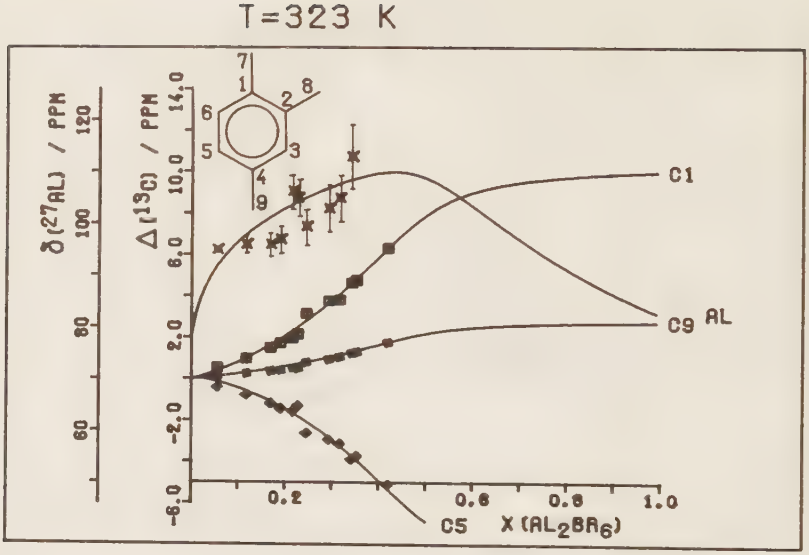


Abb.4.5b) (Fortsetzung)

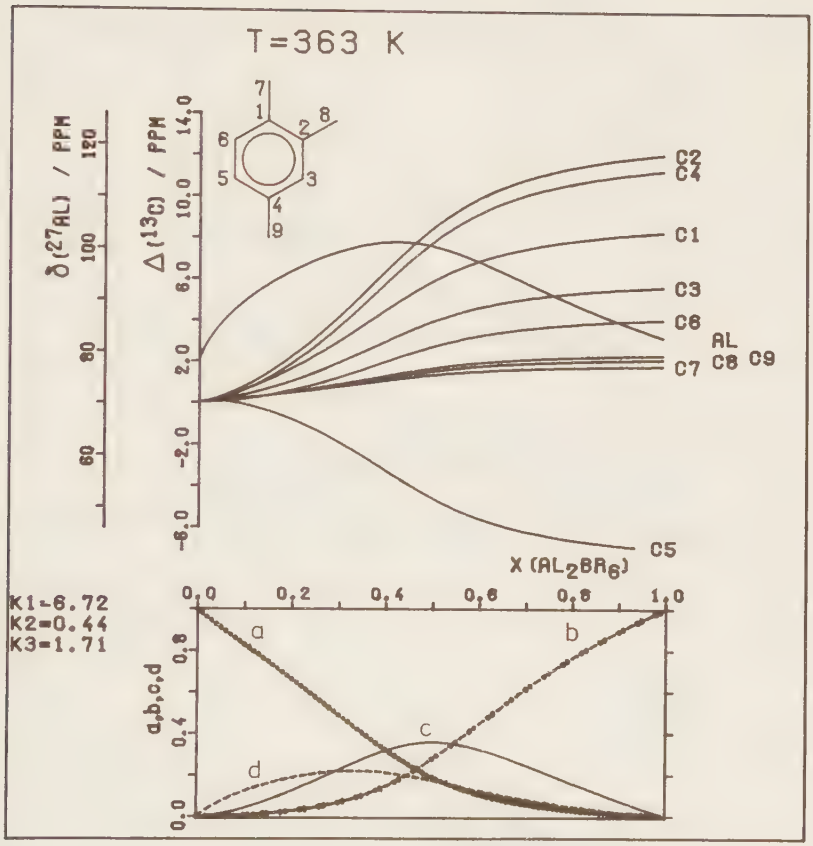


Abb.4.5c)

wie Abb.4.5a), aber T=363K

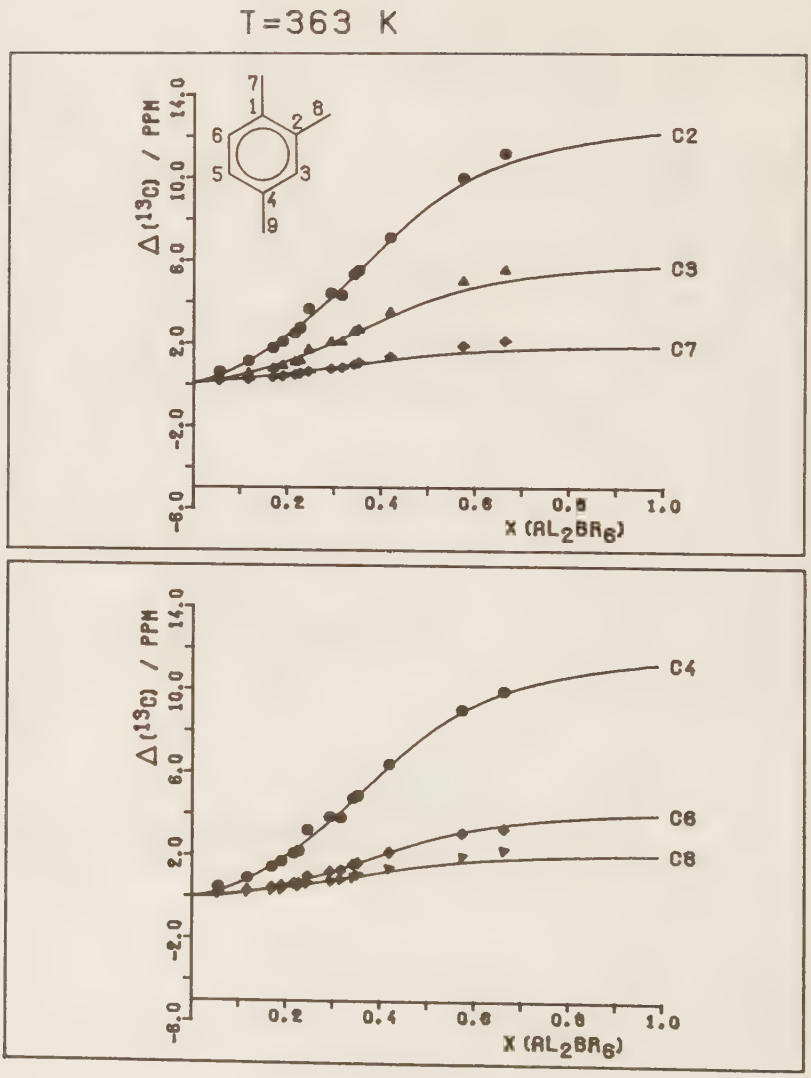


Abb.4.5c) (Fortsetzung)

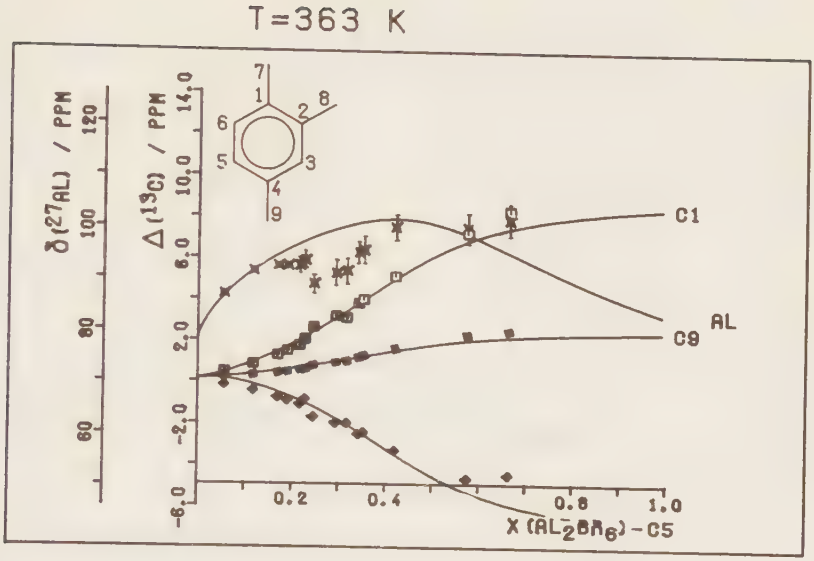


Abb.4.5c) (Fortsetzung)

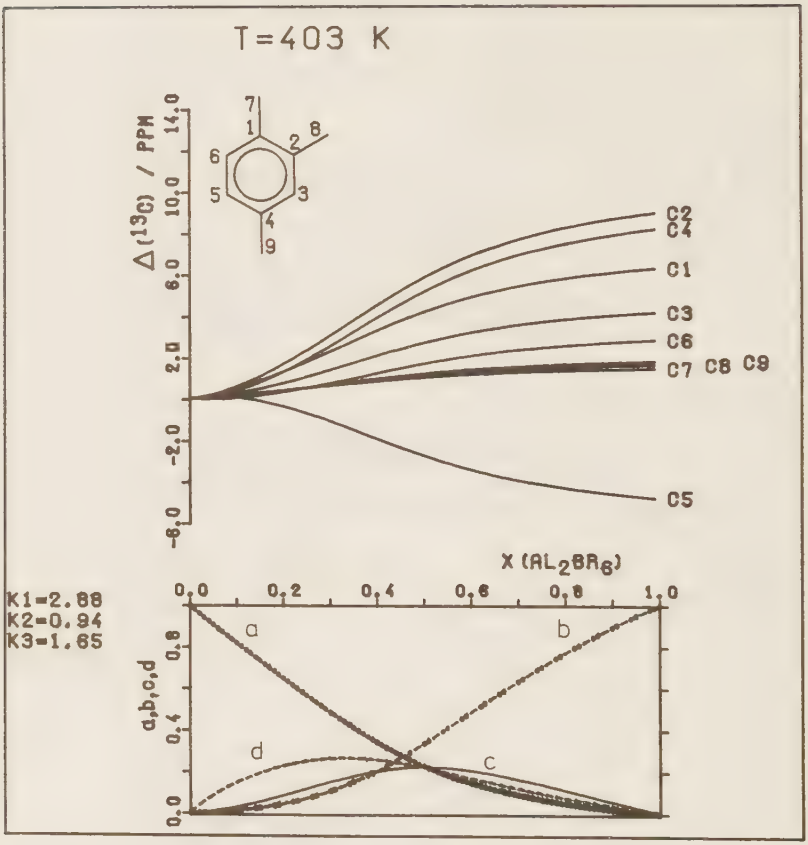


Abb.4.5d)

wie Abb.4.5a), aber T=403K

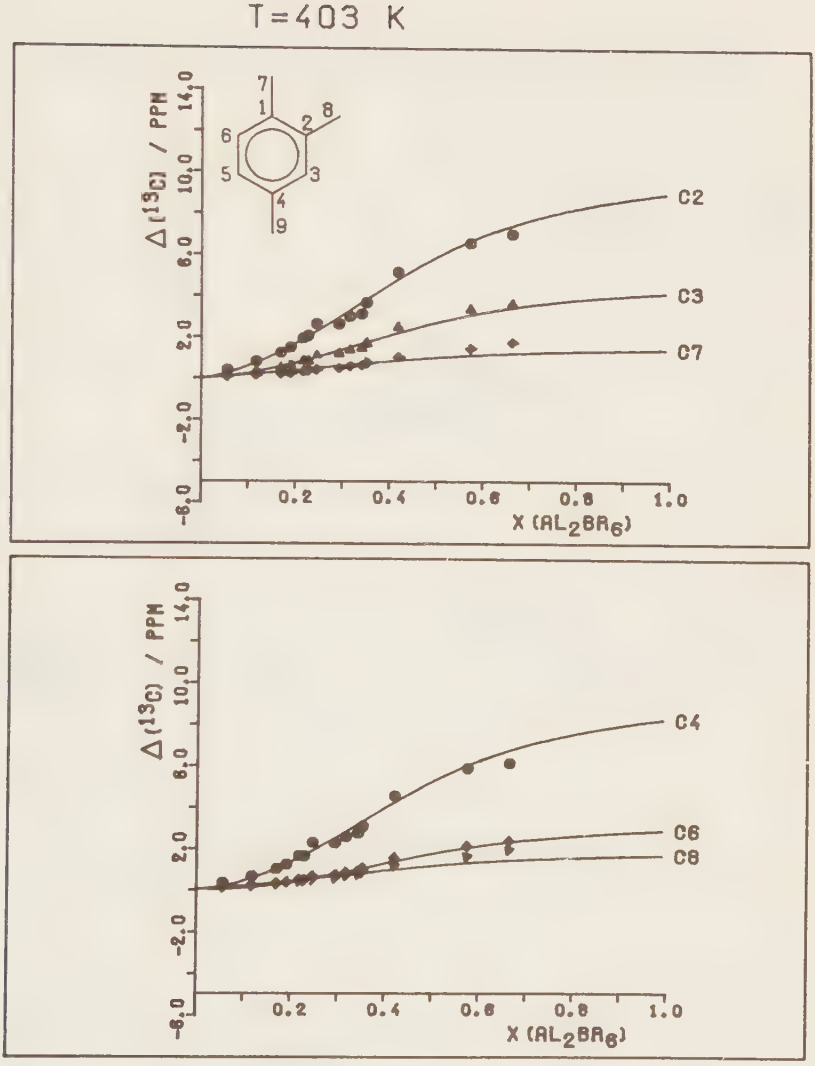


Abb.4.5d) (Fortsetzung)

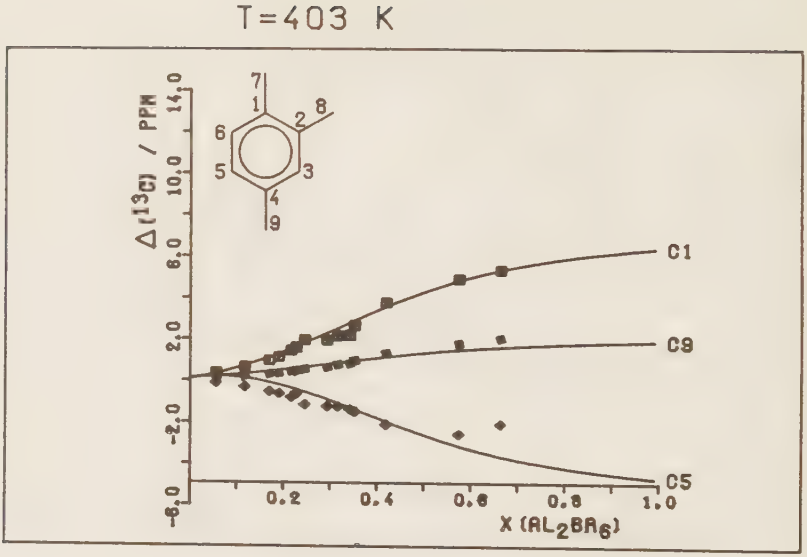


Abb.4.5d) (Fortsetzung)

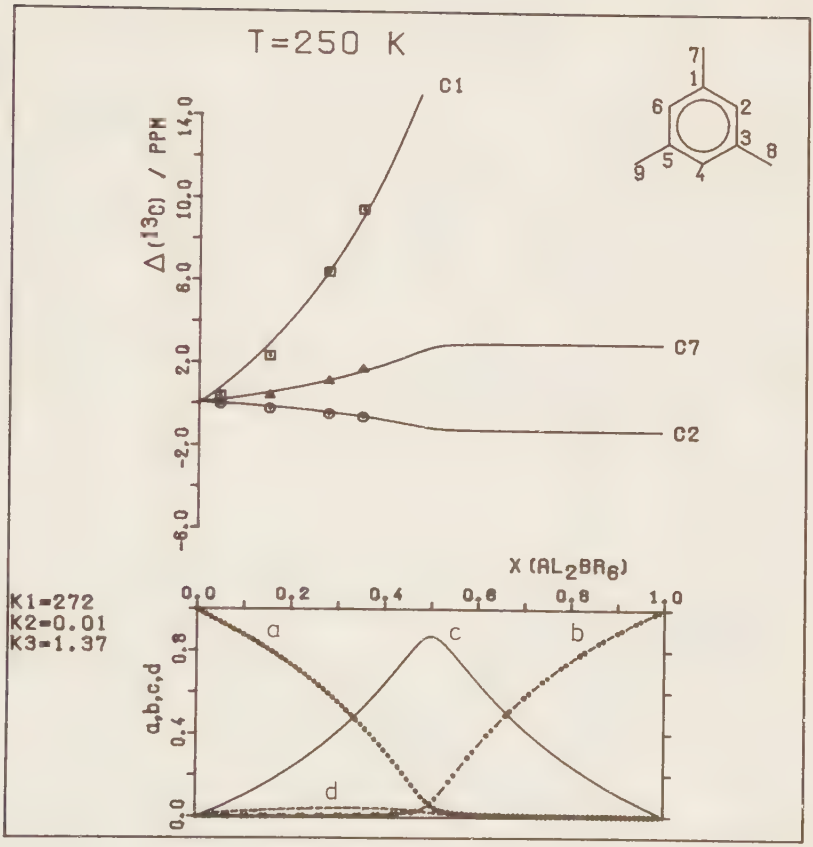


Abb.4.6a)

Chemische Verschiebung und Konzentrationsprofile des Systems Mesitylen/Aluminiumbromid

Durchgezogene Linien berechnet nach Modell 1 mit den Gl.gew.konst. K_1 - K_3 für T=250K

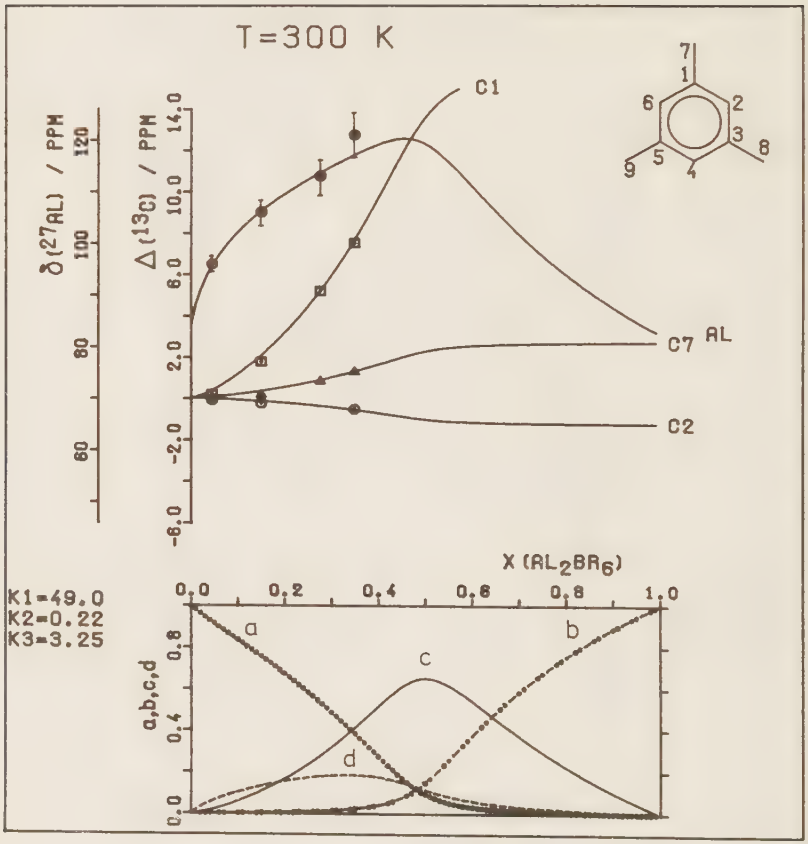


Abb.4.6b)

wie Abb.4.6a), aber T=300K

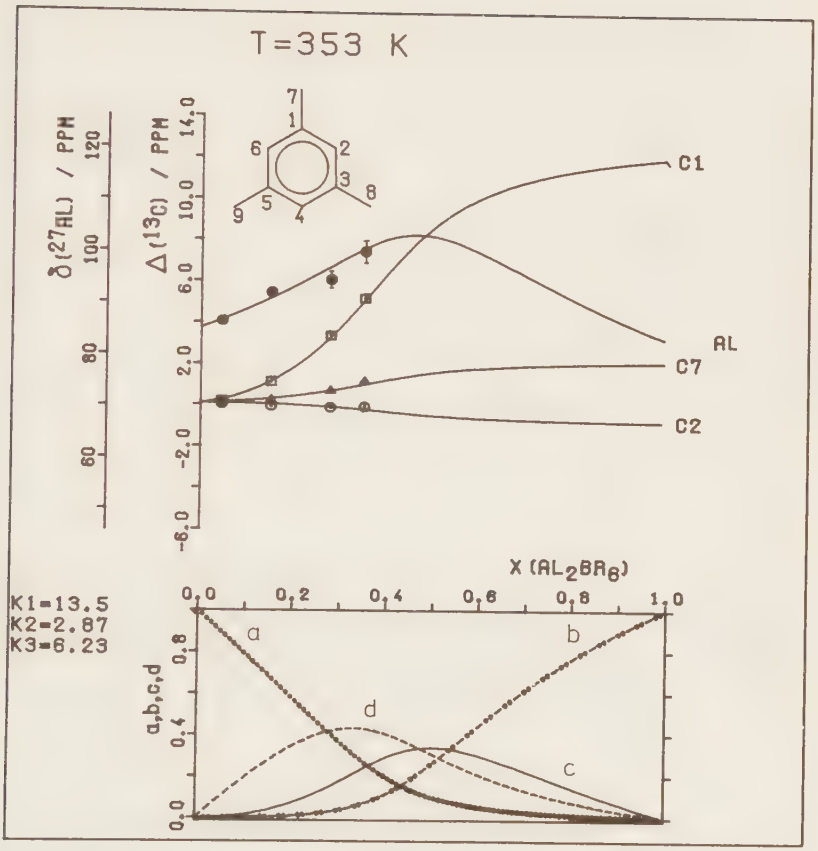


Abb.4.6c)

wie Abb.4.6a), aber T=353K

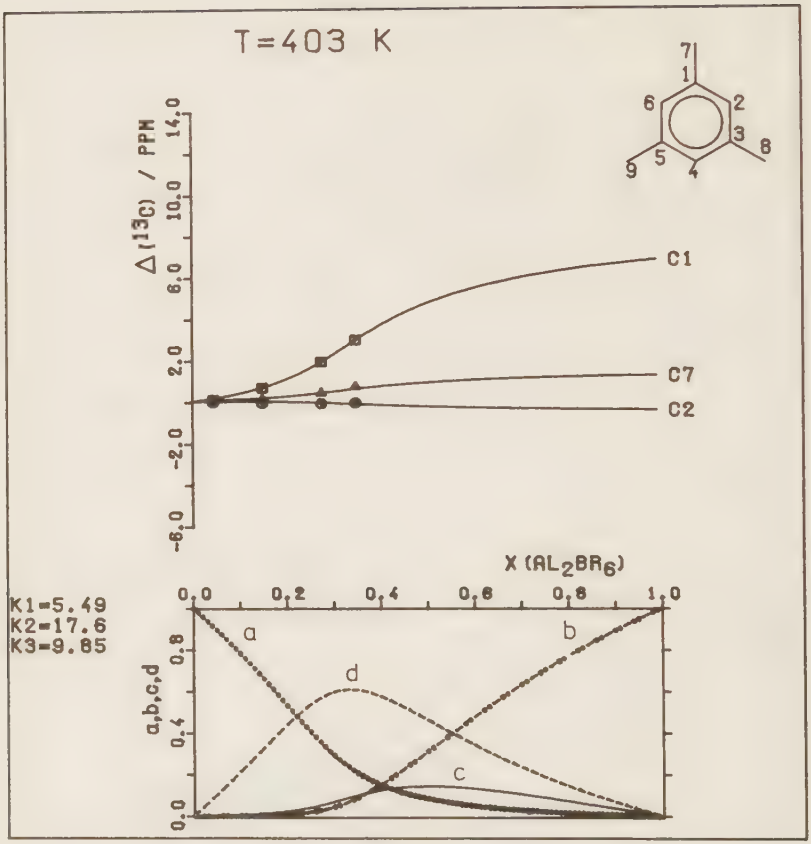


Abb.4.6d)

wie Abb.4.6a), aber T=403K

In den zugehörigen Konzentrationsprofilen ist außerdem der Zusammenhang mit den Gl.gew.-Molenbrüchen von A, B, C und D eingezeichnet. Wenn nur der Komplex C bzw. nur der Komplex D gebildet wird, entsprechen die x-Werte 0.50 bzw. 0.33 den maximalen Komplex-Konzentrationen. Liegen beide Komplexe gleichzeitig vor, sind die entsprechenden Maxima etwas nach rechts bzw. links verschoben.

Die Abb.4.5a-d) enthalten zunächst eine Übersicht der berechneten Werte. In den folgenden Ausschnitten dieser Abb. sind die Meßwerte mit eingezeichnet.(Wenn keine Fehlerbalken eingezeichnet sind, sind die Meßfehler kleiner als die Symbole für die Meßpunkte.)

Die $\Delta,\delta = f(x)$ - Diagramme weisen einige charakteristische Merkmale auf:

a) Alle $\Delta(^{13}C)$-Kurven haben einen S-förmigen Verlauf.
b) Sie münden für $x \to 0$ in den Nullpunkt (wegen Gl.(4.1).
c) Für $x \to 1$ haben sie temperaturabhängige Grenzwerte.
d) Für $x \to 0$ und $x \to 1$ sind die Grenzneigungen endlich und unterschiedlich.
e) Die quartären C-Atome zeigen die größten, die Methyl-C-Atome relativ kleine Verschiebungseffekte.
f) Bis auf wenige Ausnahmen werden alle ^{13}C-Signale mit wachsenden x-Werten zu positiven Δ-Werten (tieferen Feldern) verschoben.
g) Mit steigender Temperatur verlaufen alle Kurven flacher.
h) Alle $\delta(^{27}Al)$-Kurven eines Systems haben die gleichen Grenzwerte für $x \to 0$ und $x \to 1$.

Als Maß für die Anpassung der berechneten Kurven an die Meßwerte sind in Tab.4.2 die Streuungen S und die mittleren Meßeffekte $\bar{\Delta}$ aller untersuchten Systeme mit den zugehörigen Temperatur- und Konzentrationsbereichen zusammengestellt.

System	Temperatur-Bereich /K	x-Bereich	Zahl der Meßwerte	$\bar{\Delta}$ /ppm	S /ppm	S /% von $\bar{\Delta}$
Pseudocumol	250≦T≦403	0≦x≦0.664	1153	2.61	0.29	11
Mesitylen	250≦T≦403	0≦x≦0.350	72	3.16	0.15	5
Hemellitol	253≦T≦403	0≦x≦0.258	171	1.80	0.20	11
m-Xylol	233≦T≦353	0≦x≦0.309	322	2.16	0.22	10
p-Xylol	293≦T≦353	0≦x≦0.390	90	1.81	0.15	9

Tab.4.2

Übersicht über die Meßbereiche und Fehler des Modells 1

$\bar{\Delta}$: mittlerer Meßeffekt der chem. Versch.
S: mittlere Streuung der Einzelwerte um die berechneten Kurven

Meßfehler: 0.05 bis 0.3ppm für ^{13}C-Signale,
0.5 bis 10ppm für ^{27}Al-Signale,
je nach Temperatur und Zusammensetzung der Mischung.

4.1.6 ^{13}C-Spin-Gitter-Relaxationszeiten

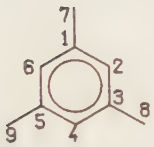
Für Mesitylen/Aluminiumbromid mit x=0.35 und T=300K sind in Abb.4.7 einige ^{13}C-NMR-Spektren dargestellt, die zur Messung der T_1-Zeit nach der Inversion-Recovery-Methode (s.Kap.3.1.3.2) benutzt wurden. Die aus T_1 ermittelten T_1^{DD}-Werte für dipolare Relaxation sind zusammen mit den Overhauser-Faktoren (s.Kap. 2.1.2.4) in Tab.4.3 aufgeführt. Als Maß für die Wirksamkeit anderer Relaxationsmechanismen sind noch die Werte für T_1^o angegeben, die aus $1/T_1 = 1/T_1^{DD} + 1/T_1^o$ berechnet werden können.

Bei wachsendem Aluminiumbromid-Gehalt erkennt man drei Hauptmerkmale:

a) starke Abnahme aller T_1- und T_1^o-Werte,

b) der Anteil der dipolaren Relaxation sinkt auf 10-20%, und

c) die T_1^{DD}-Werte sinken bei den aromatischen C-Atomen auf 30-40%, während sie für die Methyl-C-Atome praktisch gleich bleiben.



	$x(Al_2Br_6) = 0$ [a]			$x(Al_2Br_6) = 0.35$ [b]		
	C1	C2	C7	C1	C2	C7
n	1.00	1.82	1.06	0.27	0.45	0.23
T_1	65.5	6.85	10.1	6.83	0.52	2.13
T_1^{DD}	130	7.48	18.9	50.3	2.30	18.4
T_1^o	132	81.3	21.7	7.9	0.67	2.41
$100T_1/T_1^{DD}$ [c]	50	92	53	14	23	12
$\frac{T_1^{DD}(x=0.35)}{T_1^{DD}(x=0.00)}$	0.39	0.31	0.97			

Tab.4.3

Spin-Gitter-Relaxationszeiten für Mesitylen/Aluminiumbromid

a Werte von T.Bluhm für T=300K (private Mitteilung)

b Werte für T=303K

c Anteil der dipolaren Relaxation

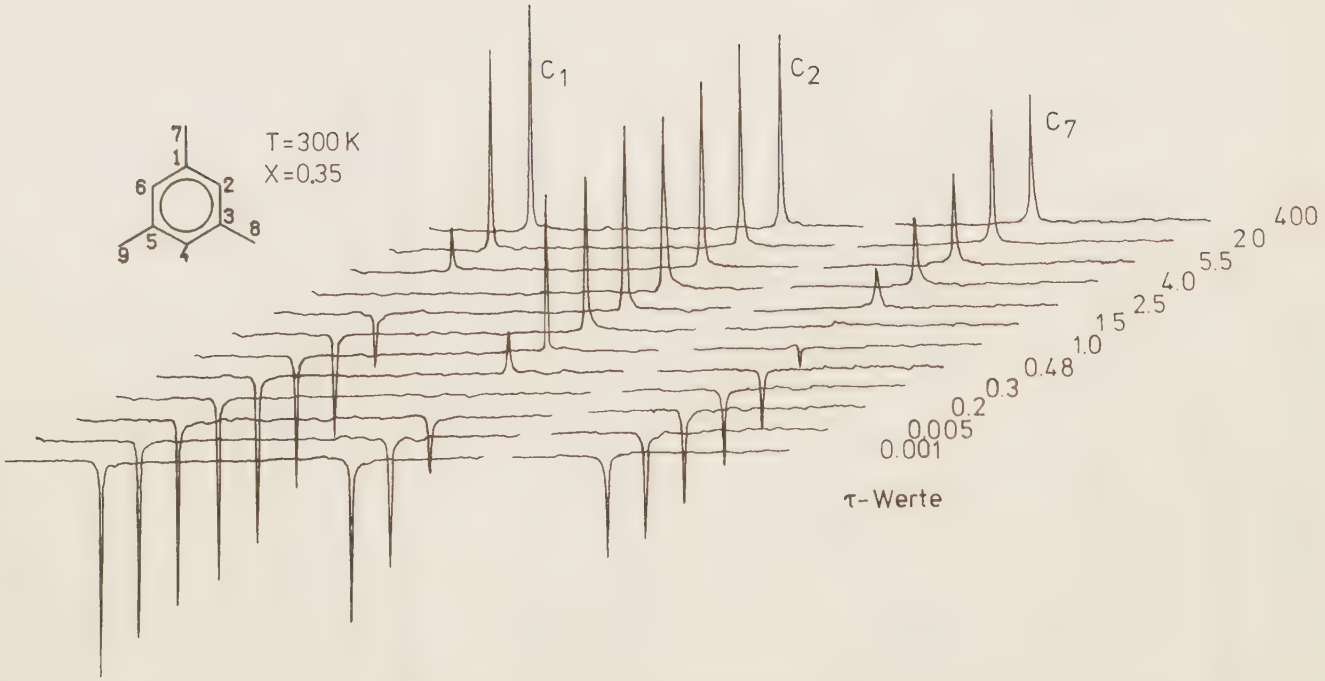


Abb.4.7 ^{13}C-NMR-Spektren zur T_1-Messung von Mesitylen/Aluminiumbromid bei T=303K und $x(Al_2Br_6) = 0.35$

Impulsfolge $(180^\circ - \tau - 90^\circ - t)_n$ mit t=200s > $5T_1$(max)

4.2 Elektrische Leitfähigkeit, Viskosität und Dichte

Für das System PSC/Aluminiumbromid sind die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeiten der spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten χ und der absoluten Viskosität η in Abb.4.8 dargestellt. Die Kurven $\chi=f(x)$ durchlaufen bei x=0.2-0.3 ein Maximum. Mit steigender Temperatur nehmen die χ-Werte für alle Mischungen zu, und zwar umso stärker, je größer der Aluminiumbromid-Gehalt ist (Abb.4.8a) und c)). Die Funktionen $\log(\chi)=f(T^{-1})$ sind linear (Streuung < 5% vom Meßeffekt), so daß daraus Aktivierungsenergieen der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt werden können wie bei festen Elektrolyten und organischen Lösungsmitteln [62,63,64]:

$$\chi = \text{const} \cdot \exp(-E_1/RT) \qquad (4.2)$$

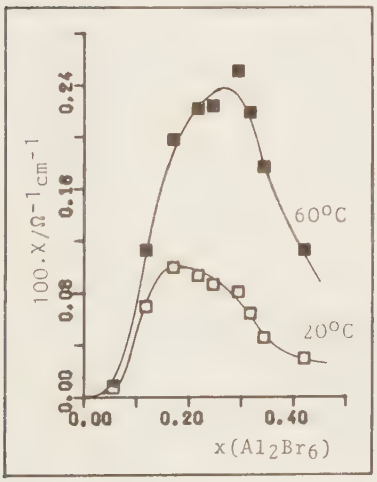


Abb.4.8a)

Spezifische elektrische Leitfähigkeit für PSC/Aluminiumbromid

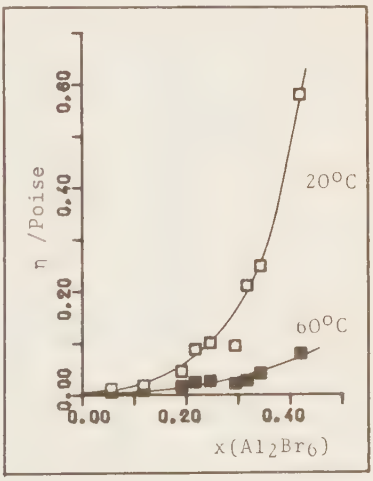


Abb.4.8b)

Absolute Viskosität für PSC/Aluminiumbromid

1 Poise = 0.1 $kg \cdot m^{-1}s^{-1}$

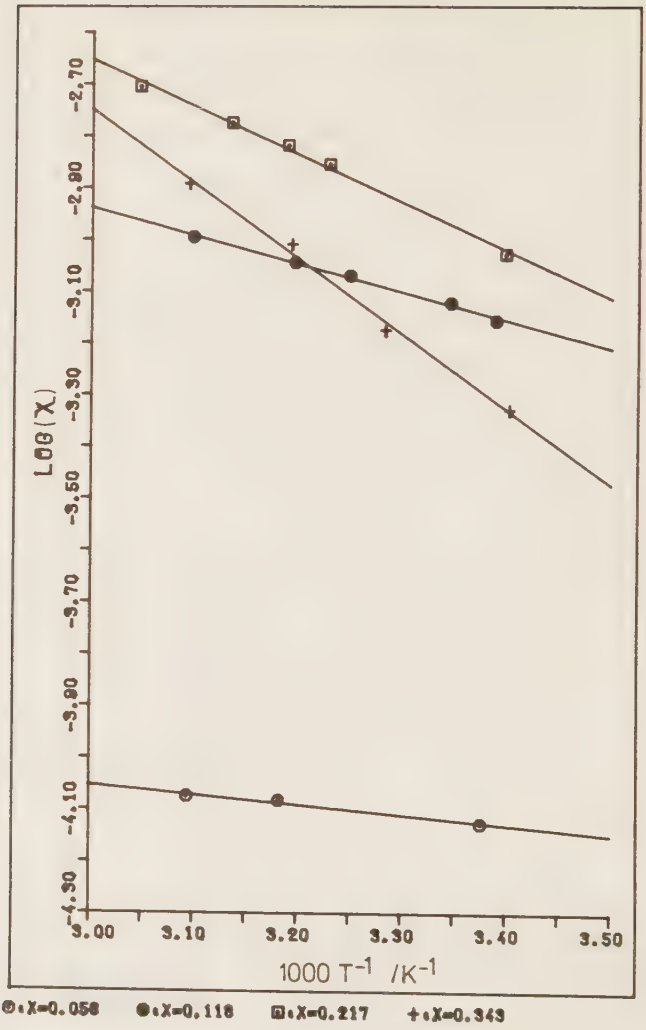


Abb.4.8c)

$\log(\chi) = f(T^{-1})$ für PSC/Aluminiumbromid

χ in $\Omega^{-1}cm^{-1}$

x: Molenbruch von Al_2Br_6

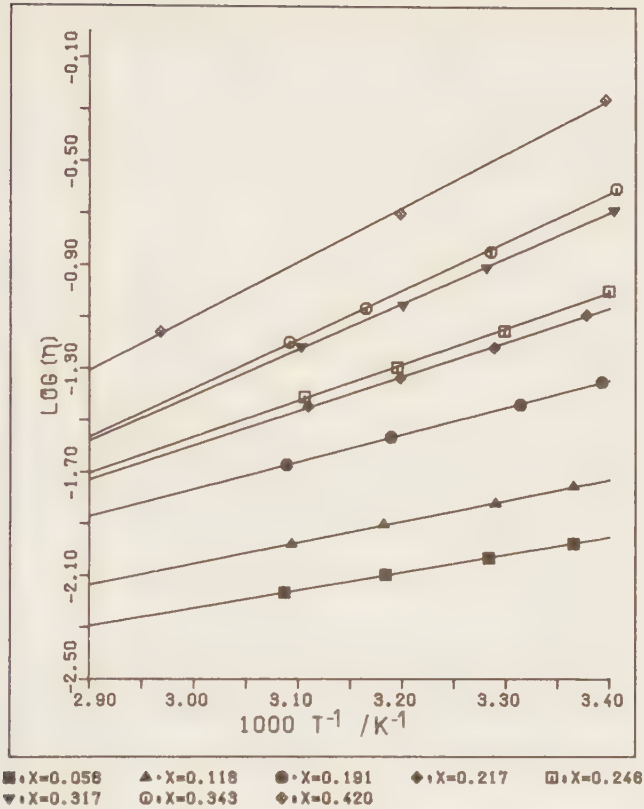


Abb.4.8d)

$\log(\eta) = f(T^{-1})$ für PSC/Aluminiumbromid

η in Poise

x: Molenbruch von Al_2Br_6

Die Viskosität der Lösungen steigt mit wachsendem Aluminiumbromid-Gehalt und fallender Temperatur um mehr als zwei Größenordnungen. Auch dafür können Aktivierungsenergieen (E_2) bestimmt werden (Tab.4.4), da die Funktionen $\log(\eta)=f(T^{-1})$ linear sind:

$$(4.3) \quad \eta = \text{const}\cdot\exp(+E_2/RT) \ .$$

Der Exponent in Gl.(4.3) hat ein positives Vorzeichen,so daß E_2 als Energiebarriere zur Überwindung der inneren Reibung gedeutet werden kann.

Da eine Viskositätserhöhung der Leitfähigkeit entgegen wirkt, ist es zweckmäßig, die Funktion $\chi\cdot\eta=f(x)$ zu betrachten. (Wenn $\chi \sim \eta^{-1}$ ist, wird hierdurch der Viskositätseinfluß auf die elektrische Leitfähigkeit eliminiert; s. Abb.4.9).

Die Kurve für T=60°C liegt nun unterhalb der für T=20°C, im Gegensatz zu der in Abb.4.8a). Ein Maximum ist im Bereich $0 \leq x \leq 0.42$ nicht mehr erkennbar. Möglicherweise ist es zu größeren x-Werten verschoben, die aber experimentell schwer zugänglich sind.

Durch Multiplikation von Gl.(4.2) mit Gl.(4.3) erhält man

$$(4.4) \quad \chi\cdot\eta = \text{const}\cdot\exp-[(E_1-E_2)/RT] \ .$$

Die Differenz E_1-E_2 ist in Tab.4.4 mit aufgeführt und wird in Kap.6.2.2 gedeutet.

In Abb.4.10 sind die Dichten für das System PSC/Aluminiumbromid dargestellt. Bei $x \geq 0.2$ wird eine Volumenkontraktion durch Vergleich mit der Geraden für ideale Mischung erkennbar.

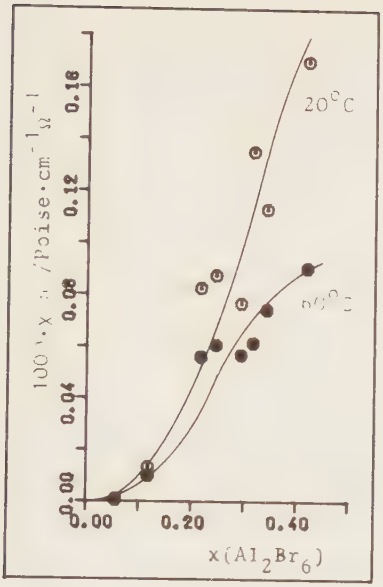


Abb.4.9

Produkt aus spez.el.Leitfähigkeit und abs.Viskosität für PSC/Aluminiumbromid gegen $x(Al_2Br_6)$

$x(Al_2Br_6)$	E_1/kJmol^{-1}	E_2/kJmol^{-1}	E_1-E_2/kJmol^{-1}
0.000	40.5 [a]	11.2 [a]	+29.3
0.006	31	10 [b]	+21
0.056	0.37	13.2	-12.8
0.118	9.84	15.6	-5.8
0.170	13.9	20.8	-6.9
0.217	17.6	25.5	-11.6
0.246	19.4	26.8	-9.2
0.294	23.1	29.2	-6.1
0.317	25.0	33.9	-8.9
0.343	27.7	36.2	-8.5
0.420	27.4	40.2	-12.8

Tab.4.4

Aktivierungsenergieen E_1 und E_2 für die elektrische Leitfähigkeit und Viskosität für PSC/Aluminiumbromid

a Wert für Benzol [64]; b Wert für (reines) o-Xylol [65]

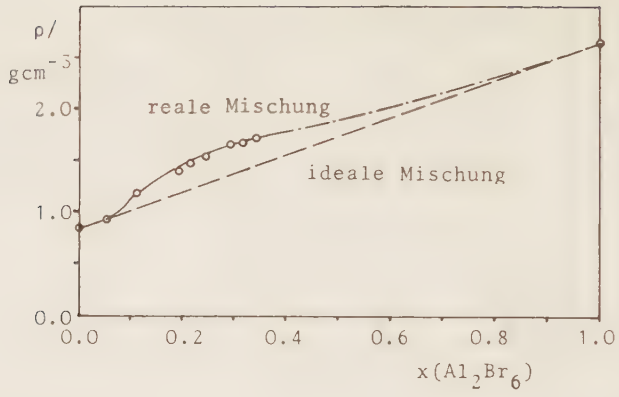


Abb.4.10

Dichte (ρ) von PSC/Aluminiumbromid bei T=20°C
Die Werte für x=0 und x=1 sind Ref.[65] entnommen

5 Rechenergebnisse der Modelle für NMR-Daten

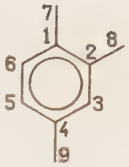
5.1 Thermodynamische Daten und chemische Verschiebungen der reinen Komplexe

In Tab.5.1 sind die Parameter ΔH, ΔS, Δ_C und Δ_D für optimale Anpassung an die Meßwerte $\Delta^{exp} = f(x,T)$ mit einigen zugehörigen Gleichgewichtskonstanten dargestellt.

Je nach Qualität der Startwerte und Zahl der optimierten Parameter waren für die Rechnung ca. 50 bis 1000 Iterationsschritte mit je ca. 5 Funktionswert-Bestimmungen erforderlich bis zum Abbruch beim Abstand $\langle s|s\rangle^{1/2} \leq 10^{-8}$ vom Minimum.

Das extreme Abbruchkriterium ist sinnvoll, da hiermit flache Täler der Fehlerfunktion F besser erkannt werden können und nicht zu vorzeitigem Abbruch der Rechnung führen.

thermodyn. Daten	$A + B \rightleftharpoons C$	$A + C \rightleftharpoons 2D$	$A + \frac{1}{2}B \rightleftharpoons D$
$\Delta H/kJmol^{-1}$	-26	+23	-1.2
$\Delta S/Jmol^{-1}K^{-1}$	-55	+57	+1.2
$\Delta G^{298}/kJmol^{-1}$	-9.3	+6.2	-1.5
T/K	K_1	K_2	K_3
250	320	0.013	2.0
305	54	0.10	1.8
343	11	0.28	1.7
403	2.9	0.94	1.6



chem.Versch.	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	Al[b]
Δ_C/ppm [a]	11.3	16.7	7.8	15.9	-10.6	5.9	2.3	2.8	3.1	125
Δ_D/ppm [a]	1.4	1.0	0.4	-0.3	2.4	-0.8	0.9	0.6	0.6	79

Tab.5.1a)

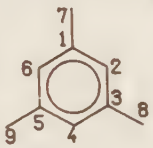
Mit Modell 1 berechnete thermodynamische Daten und chem.Versch. der reinen Komplexe C und D für PSC/Aluminiumbromid (Fehler generell ca.40%)

a bezogen auf die chem. Versch. der reinen Aromaten

b δ-Werte gegen $AlCl_3/D_2O$; $\delta(Al_2Br_6)$=83ppm (berechnet für PSC/Aluminiumbromid und für alle anderen Systeme konstant gehalten)

thermodyn. Daten	A + B ⇌ C	A + C ⇌ 2D	A + $\frac{1}{2}$B ⇌ D
$\Delta H/kJmol^{-1}$	-21	+43	+11
$\Delta S/ Jmol^{-1}K^{-1}$	-39	+131	+46
$\Delta G^{298}/kJmol^{-1}$	-9.8	+4.1	-2.9
T/K	K_1	K_2	K_3
250	270	0.007	1.4
300	49	0.22	3.3
353	14	2.9	6.3
403	5.6	18	10

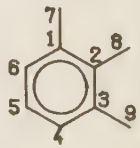
chem.Versch.	C1	C2	C7	A1 [b]
Δ_C/ppm [a]	17.6	-1.3	2.9	134
Δ_D/ppm [a]	1.6	0.05	0.5	85



Tab.5.1b) wie Tab.5.1.a), aber für Mesitylen/Aluminiumbromid

thermodyn. Daten	A + B ⇌ C	A + C ⇌ 2D	A + $\frac{1}{2}$B ⇌ D
$\Delta H/kJmol^{-1}$	-85	+52	-17
$\Delta S/ Jmol^{-1}K^{-1}$	-200	+150	-23
$\Delta G^{298}/kJmol^{-1}$	-27	+7.4	-9.6
T/K	K_1	K_2	K_3
253	$2.0 \cdot 10^7$	0.001	156
300	$3.6 \cdot 10^4$	0.057	45
353	$2.1 \cdot 10^2$	1.3	17
403	5.9	11.8	8.3

chem.Versch.	C1	C2	C4	C5	C7	C8	A1 [b]
Δ_C/ppm [a]	18.2	15.5	-0.1	2.8	3.2	3.1	135
Δ_D/ppm [a]	4.6	5.2	0.5	-0.6	0.5	0.7	78

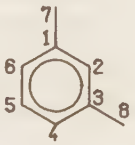


Tab.5.1c)

wie Tab.5.1a), aber für Hemellitol/Aluminiumbromid

thermodyn. Daten	$A + B \rightleftharpoons C$	$A + C \rightleftharpoons 2D$	$A + \frac{1}{2}B \rightleftharpoons D$
ΔH/kJmol^{-1}	-10	+0.30	-5.1
ΔS/ Jmol^{-1}K^{-1}	-30	-14	-22
ΔG^{298}/kJmol^{-1}	-1.4	+4.6	+1.6
T/K	K_1	K_2	K_3
233	5.8	0.15	0.94
303	1.7	0.16	0.51
353	0.93	0.16	0.39

chem.Versch.	C1	C2	C4	C5	C7	Al[b]
Δ_C/ppm [a]	32.1	12.5	-8.9	23.1	5.2	152
Δ_D/ppm [a]	-12.7	-4.2	4.9	-12.9	-2.0	49

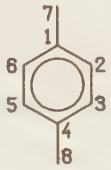


Tab.5.1d)

wie Tab.5.1a), aber für m-Xylol/Aluminiumbromid

thermodyn. Daten	$A + B \rightleftharpoons C$	$A + C \rightleftharpoons 2D$	$A + \frac{1}{2}B \rightleftharpoons D$
ΔH/kJmol^{-1}	-23	+18	-2.5
ΔS/ Jmol^{-1}K^{-1}	-74	+70	-2.0
ΔG^{298}/kJmol^{-1}	-0.9	-3.0	-1.9
T/K	K_1	K_2	K_3
303	1.7	2.9	2.2
343	0.42	8.7	1.9

chem.Versch.	C1	C2	C7	Al[b]
Δ_C/ppm [a]	10.2	1.9	0.9	135
Δ_D/ppm [a]	1.4	0.9	0.7	82



Tab.5.1e)

wie Tab.5.1a, aber für p-Xylol/Aluminiumbromid

5.2 Fehler der Modelle

5.2.1 Problem der Aktivitätskoeffizienten

Eine Beurteilung der Fehler der benutzten Modelle ist nur begrenzt möglich, da die Voraussetzung quasi-idealen Verhaltens (Gl.(3.3)) nicht überprüfbar ist. Es könnten zwar die Aktivitätskoeffizienten des Aromaten bestimmt werden (UV-spektroskopische Dampfdruckmessungen [14]), nicht aber die der Komplexe.
Da alle beteiligten Stoffe in großen Konzentrationen vorliegen, werden deren Aktivitätskoeffizienten mit Sicherheit von 1 verschieden sein.

Für das System CCl_4/Benzol/Coffein ist von Hanna und Rose [51] der Einfluß des Aktivitätskoeffizienten von Benzol (in großem Überschuß) auf die Auswertung der NMR-Daten untersucht worden. Sie benutzten die Ergebnisse von Dampfdruckmessungen an CCl_4/Benzol [66] zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten und erhielten $0.5 \leq f_m \leq 1$ bzw. $0.91 \leq f_x \leq 1$ in molalen bzw. Molenbruch-Einheiten für $0 \leq x(\text{Benzol}) \leq 0.7$.
Die üblichen linearisierten Gleichungen [46,47,48] für NMR-Parameter bei einer Komplexbildung nach

$$A + D \overset{K_1}{\rightleftharpoons} AD \qquad (A: \text{Acceptor}, \quad D: \text{Donator})$$

liefern sehr gute Geraden. Da bei der Herleitung dieser Gleichungen jedoch ideale Mischung vorausgesetzt wurde, sind die so ermittelten Werte für K_1 und den Strukturparameter Δ_{AD} bei Benutzung molaler Einheiten falsch. Nach Korrektur mit den entsprechenden Aktivitätskoeffizienten wurde für beide Konzentrationsmaße der gleiche Wert Δ_{AD} gefunden (Δ_{AD} muß unabhängig von dem Konzentrationsmaß sein).

Slejko und Drago [67] kommen daher zu dem Schluß, daß die Verwendung molaler Einheiten bei derartigen Systemen nicht sinnvoll ist. Dagegen können Molenbrüche die mikroskopischen Eigenschaften der Lösung besser beschreiben.
Die Korrektur mit Aktivitätskoeffizienten nur eines Stoffes sollte jedoch vermieden werden, vor allem, wenn er nicht in großem Überschuß vorliegt. Es gibt sogar Systeme, bei denen eine zunächst sehr gute Datenanpassung nach der Korrektur nicht mehr möglich ist [68]. Das kann darin begründet sein, daß der Quotient der Aktivitätskoeffizienten konstant ist, so daß die "scheinbare" Gleichgewichtskonstante $Q_x \sim K_x$ ist (Gl.(2.23)).

Vom entgegengesetzten Standpunkt aus betrachtet, können große Änderungen eines Aktivitätskoeffizienten auch auf die Bildung von Assoziaten, Komplexen usw. zurückgeführt werden. Für flüssige Mischungen von Benzol/Antimontrichlorid sind auf diese Weise Gl.gew.konst. für die Komplexbildungen

$$A + D \overset{K_1}{\rightleftharpoons} AD \quad \text{und} \quad 2A + D \overset{K_2}{\rightleftharpoons} A_2D \qquad (A: SbCl_3,\ D: \text{Benzol})$$

unter Annahme idealer Lösungen berechnet worden [69].

Bei Mischungen von Methylbenzolen und Aluminiumbromid werden sich die Aktivitätskoeffizienten wegen der geringen Polarität der Komponenten wahrscheinlich nicht sehr stark ändern (s. Tab.3.1). Da sie überdies für die gelösten Komplexe nicht bestimmt werden können und die Datenanpassung innerhalb der experimentellen Fehlergrenze liegt, wird eine Korrektur mit den Aktivitätskoeffizienten keine Verbesserung bewirken. Daher erscheint die Näherung idealer Mischung gerechtfertigt.

5.2.2 Fehler der optimierten Parameter

Um die Konvergenz des Optimierungsverfahrens und die Varianz der Parameter zu beurteilen, wurden die Diagonalelemente der Matrix G aus Gl.(3.16) benutzt. Sie waren alle positiv und umso größer, je steiler das Minimum war. Außerdem wurden 2-dimensionale Schnitte durch die (n+1)-dimensionale Hyperfläche der Fehlerfunktion F gelegt (n: Zahl der optimierten Parameter) und die zugehörigen F-Werte als Höhenlinien dargestellt. Als typische Beispiele können die Abb.5.1a)-f) angesehen werden, aus denen die wechselseitige Beeinflussung der Parameter erkennbar ist.

Bei der Variation zweier thermodynamischer Parameter (Abb.5.1a-c) erhält man lange "Täler" mit steilen Seitenbegrenzungen. Längs der "Talsohle" führen selbst große Änderungen der optimierten Parameter nur zu geringem Anwachsen der Funktionswerte. Dann sind die Parameter sehr ungenau.

Bei Variation der Strukturparameter Δ_C bzw. Δ_D (Abb.5.1d-f) sind die "Täler" nach allen Seiten hin wesentlich steiler (Maßstab!), d.h. diese Parameter sind genauer.

Abb.5.1 ⟶

Fehler der Minimum-Parameter für PSC/Aluminiumbromid nach Modell 1

Achsenbezeichnungen: relative Änderungen Δ in % der optimierten Parameter ΔS_1, ΔH_1, ΔS_2, ΔH_2, Δ_C und Δ_D

eingezeichnete Kurven: Linien konstanter Fehler F

Die Kurven entsprechen Änderungen von F zu 5, 10, 50, 100, 500 und 1000% bezogen auf F_{min} (von innen nach außen).

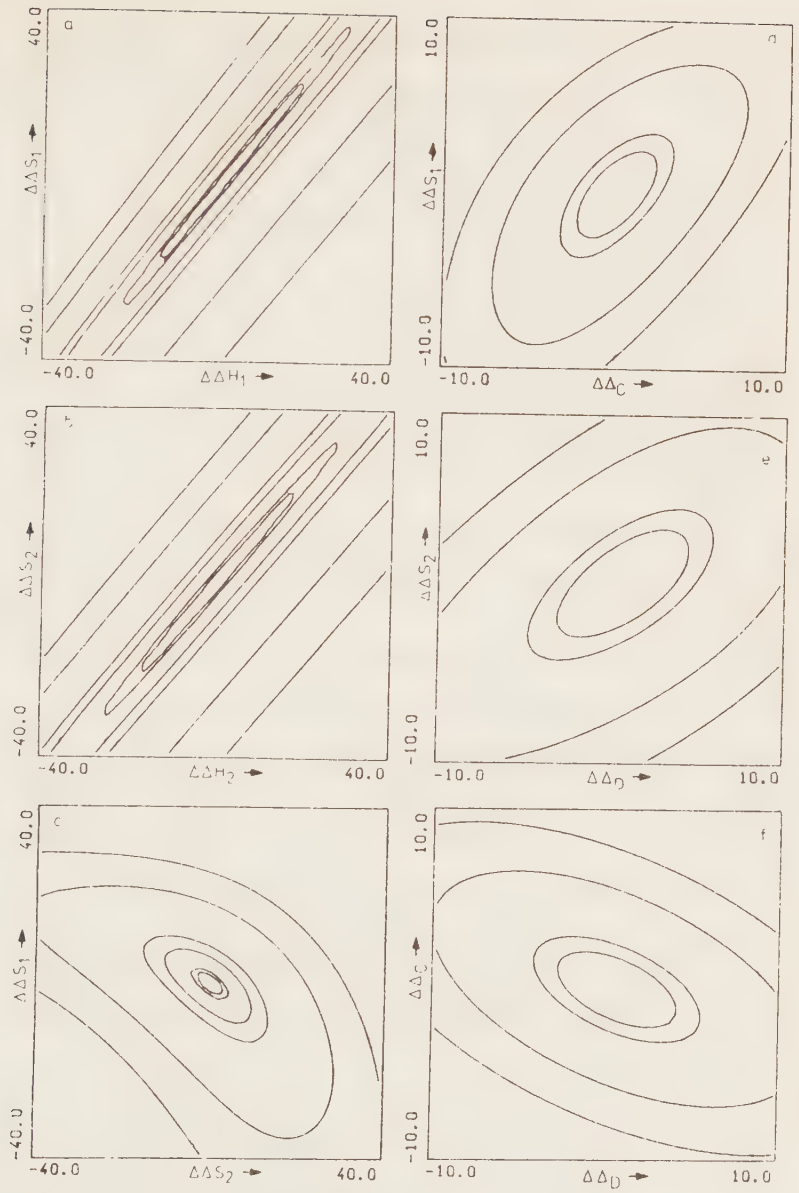


Abb.5.1 Fehler der Minimum-Parameter

(Text s. Vorseite)

Es muß in diesem Zusammenhang betont werden, daß die Abb.5.1 zwar quantitativen Charakter besitzt, jedoch können hieraus nur die unteren Grenzen für die Fehler der optimierten Parameter abgeschätzt werden. Dies hat folgende Gründe:

a) Die Funktion F ist mehr als 3-dimensional, d.h. die Abb. 5.1a-f) sind nur Ausschnitte.
b) Die zugrundeliegenden Funktionswerte sind nur an endlich vielen Punkten berechnet (39·39).
c) Es ist keine Aussage darüber möglich, ob die Funktion F noch andere (tiefere) Minima außerhalb der getesteten Bereiche besitzt.

Die großen Unsicherheiten bei den thermodynamischen Daten (Tab.5.1) liegen darin begründet, daß sie über den Umweg der Gl.gew.konst. berechnet und nicht direkt gemessen wurden (z.B. kalorimetrisch). Eine große Änderung in ΔS bzw. ΔH führt bei den untersuchten Systemen nur zu geringen Änderungen der Gleichgewichts-Konzentrationen der beteiligten Stoffe und damit zu geringen Meßeffekten. Die Vernachlässigung der ohnehin kleinen Temperaturabhängigkeit der Reaktions-Enthalpien und -Entropien (Voraussetzung in Kap.3.2.1) wird also mit Sicherheit keinen Einfluß auf die vorliegenden Ergebnisse haben. Auch die Voraussetzung temperatur- und konzentrationsunabhängiger chem.Versch. der reinen Stoffe ist wegen der großen Fehler gerechtfertigt.

In der Literatur (z.B.[23,61]) ist es allgemein üblich, die Unsicherheiten der optimierten Parameter einer Kurve nach der Anpassung an die Meßwerte zu beurteilen. Dies ist jedoch selbst bei sehr einfachen Modellen (nur ein Komplexbildungs-Gleichgewicht) nicht ausreichend.

Wie Deranleau [50] zeigte, werden dann die Fehler stark unterschätzt, so daß in vielen Fällen nur scheinbar eine Komplexbildung vorliegt ($K \approx 0$ innerhalb der Fehlergrenze, Kap.2.1.6). Ein anderes Verfahren besteht darin, die Fehlerfunktion F, ausgehend von verschiedenen Startwerten, zu minimieren. Die optimierten Parameter sind dann i.a. verschieden, so daß deren Differenzen als Maß ihrer Ungenauigkeit angesehen werden [70]. Auch diese Methode liefert im Prinzip ein Schnittbild wie Abb.5.1, das aber nur an wenigen Punkten in der Nähe des Minimums ermittelt wird und daher sehr ungenau ist. Die Fehler der Parameter sind dementsprechend zu klein.
Solange die mittlere Streuung der berechneten Werte um die Meßpunkte kleiner ist als die Meßfehler, ist jeder Parametersatz gleich "gut".

Hierbei wird die generelle Schwierigkeit von Kurvenanpassungen deutlich. Wenn mehr als ein Parameter pro Kurve optimiert werden muß, sind die Abweichungen von den Meßwerten oft gering. Dies kann man jedoch unter Umständen mit ganz verschiedenen Parametern oder sogar verschiedenen Modellen erreichen.
Deshalb ist es notwendig, daß genaue Meßpunkte an den charakteristischen Stellen der Kurve vorliegen. Eine große Anzahl von Meßpunkten in untypischen Bereichen ändert dagegen sehr wenig an den Fehlern der optimierten Parameter [50].
Bei den vorliegenden NMR-Daten ist z.B. für PSC/Aluminiumbromid keine Verbesserung mehr zu erwarten. Weitere Meßpunkte im Bereich großer Aluminiumbromid-Konzentrationen könnten nur dann nützlich sein, wenn sie für tiefe Temperaturen aufgenommen werden. Dies ist jedoch nicht möglich, da die Proben dann fest werden.

Obwohl für die Rechnung durchschnittlich nur 0.28 Parameter pro Kurve benutzt wurden (s. Kap.3.3), sind die Fehler also beträchtlich.

Schließlich kommt noch eine generelle Schwierigkeit hinzu. Bei jeder Untersuchungsmethode (Spektroskopie, Thermodynamik, etc.) wird immer nur ein Teil der Komplex-Eigenschaften erfaßt. Daher sind die thermodynamischen Daten je nach der benutzten Methode unterschiedlich. Bei der NMR-Spektroskopie würde beispielsweise überhaupt keine Komplexbildung beobachtet, wenn die chem. Versch. der Komponenten zufällig gleich wären.

Die wirklichen Fehlergrenzen thermodynamischer Daten sind also besser durch einen Vergleich der mit unterschiedlichen Methoden erhaltenen Werte erfaßbar.

6 Diskussion

6.1 Stöchiometrie und Stabilität der Komplexe

6.1.1 Vergleich der Modelle

Nach den Ergebnissen der NMR-Untersuchungen können für die untersuchten Systeme Methylaromat/Aluminiumbromid die beiden Komplexe

C: Aromat·Al_2Br_6 und D: Aromat·$AlBr_3$

angenommen werden, die sich in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht mit den reinen Ausgangsstoffen Aromat und Aluminiumbromid befinden.

Die NMR-Daten können mit Modell 1 so gut beschrieben werden, daß die Ungenauigkeiten im Bereich der Meßfehler liegen (s. Kap.5).

Die Modelle 2 bzw.3, die jeweils nur eine Komplex-Spezies (C bzw. D) berücksichtigen, können die NMR-Daten nur noch unzureichend beschreiben (Abb.6.1). Zwar werden die ^{13}C-Δ-Werte noch qualitativ richtig widergegeben, nicht jedoch die ^{27}Al-δ-Werte. Die Meßkurven $\delta(^{27}Al) = f(x)$ laufen für verschiedene Temperaturen bei allen Systemen für $x \to 0$ (reiner Aromat) zusammen, für $x \to 1$ (reines Al_2Br_6) müssen sie theoretisch in einen Punkt münden, und bei mittleren x-Werten liegen sie um bis zu 30ppm auseinander.

Für eine Anpassung an diese Kurven ist jedes Modell ungeeignet, das außer Al_2Br_6 nur eine weitere aluminiumhaltige Spezies berücksichtigt (C oder D oder $AlBr_3$ ...).

Die großen systematischen Fehler bei den theoretischen ^{27}Al-δ-Werten sind keine Zufälligkeiten des Rechenverfahrens (wie z.B.

vorzeitiger Abbruch der Optimierung bei Nebenminima), sondern Ergebnis der unzureichenden Modelle 2 bzw. 3, wie im Folgenden gezeigt werden soll.

Modell 2 liefert für die Grenzwerte der chem. Versch. für ^{27}Al (s. Anhang Kap.8.1.2):

$$(6.1a) \quad \lim_{x\to 0} \delta^{ber} = \delta_B + \frac{K_1}{1+K_1}(\delta_C - \delta_B) ,$$

$$(6.1b) \quad \lim_{x\to 1} \delta^{ber} = \delta_B .$$

Da das Assoziationsgleichgewicht (3.1) bei hohen Temperaturen kleine K_1-Werte haben sollte, wird im Grenzfall für sehr hohe Temperaturen nach (6.1a)

$$(6.1c) \quad \lim_{\substack{x\to 0 \\ K_1\to 0}} \delta^{ber} = \delta_B$$

und für sehr tiefe Temperaturen (entsprechend nach (6.1a)

$$(6.1d) \quad \lim_{\substack{x\to 0 \\ K_1\to \infty}} \delta^{ber} = \delta_C .$$

Die Gleichungen (6.1c,d) gelten zwar für die Grenzfälle sehr hoher und sehr tiefer Temperaturen, aber auch für kleine Temperaturdifferenzen nimmt mit fallender Temperatur der Beitrag von δ_C an der chem. Versch. δ^{ber} gegenüber dem Beitrag von δ_B zu.

Aus den experimentellen Werten der chem. Versch. für ^{27}Al bei 300 und 353K und kleinen x-Werten (Abb.6.1a) folgt dann, daß δ_C größer als δ_B sein muß (δ^{exp} bei 300K > δ^{exp} bei 353K). Damit müßten die Kurven $\delta^{ber} = f(x)$ mit wachsendem x monoton gegen den kleineren Wert δ_B verlaufen (da für $x\to 1$ reines Al_2Br_6 vorliegt).

Da die Meßwerte für große x gerade die umgekehrte Tendenz haben, wird eine Beschreibung der ^{27}Al-δ-Werte mit Hilfe des Modells 2 immer ein schlechter Kompromiß mit großen systematischen Fehlern sein (Abb.6.1a).

Mit Hilfe des Modells 3 erhält man für die entsprechenden berechneten Grenzwerte (s. Anhang Kap.8.1.3):

$$\text{(6.2a)} \quad \lim_{x\to 0} \delta^{ber} = \delta_D \quad \text{für } K_3 \neq 0 \,,$$

$$\text{(6.2b)} \quad \lim_{x\to 1} \delta^{ber} = \delta_B \,.$$

Die Kurven $\delta^{ber} = f(x)$ laufen bei allen Temperaturen für $x\to 0$ und $x\to 1$ in je einem Punkt zusammen. Sie sind - wie sich aus numerischen Rechnungen ergibt - monoton steigende Linkskurven für $\delta_B > \delta_D$ und $K_3 > 0$. Die Grenzneigungen

$$\text{(6.3)} \quad g = \lim_{x\to 0} \frac{\partial \delta^{ber}}{\partial x}$$

sind für hohe Temperaturen (kleine K_3-Werte) größer als für tiefe Temperaturen (große K_3-Werte).
Die experimentellen Kurven $\delta^{exp} = f(x)$ münden für $x\to 0$ alle in einen Punkt, besitzen aber die Form einer Rechtskurve und haben größere Grenzneigungen g bei kleinen Temperaturen, so daß auch Modell 3 große systematische Fehler haben muß (Abb.6.1b). Theoretische Überlegungen, ausgehend von $\delta_B < \delta_D$ führen - im Gegensatz zu den experimentellen Werten - zu monoton fallenden Kurven mit wachsendem x. Die Annahme $\delta_B < \delta_D$ ist daher falsch.

Mit analogen Betrachtungen dieser Grenzwerte läßt sich zeigen, daß alle Modelle, die nur zwei Spezies mit ^{27}Al-Kernen berücksichtigen, zu keiner befriedigenden Anpassung an die experimentellen NMR-Daten im Rahmen der übrigen Voraussetzungen (Kap.3.2.1) führen können.

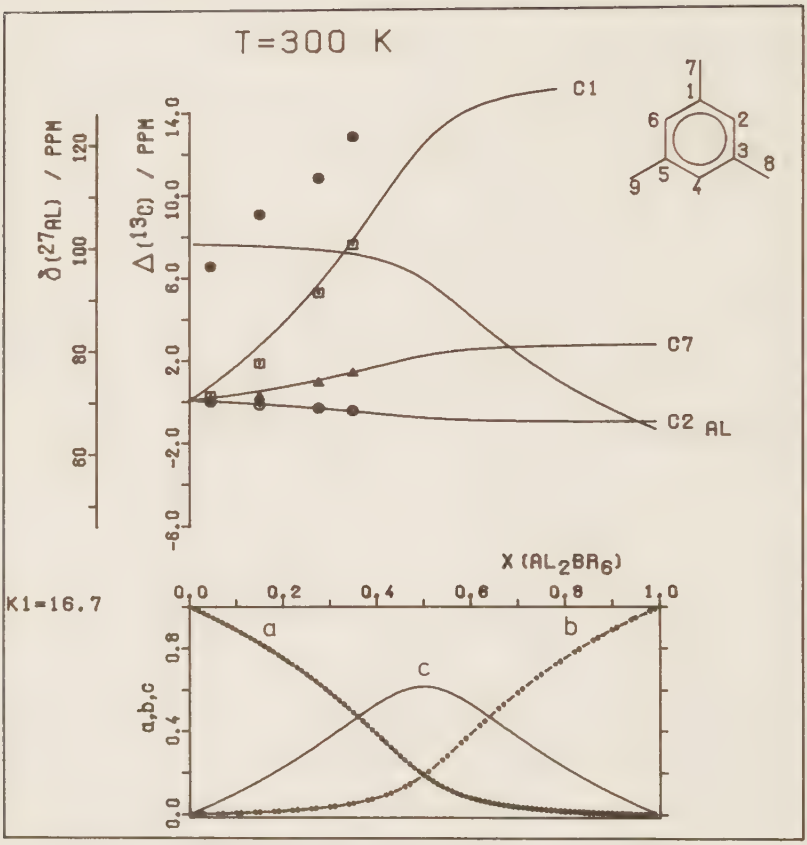


Abb.6.1a)

Experimentelle und berechnete chemische Verschiebungen für Mesitylen/Aluminiumbromid bei T=300K nach Modell 2 mit den zugehörigen Konzentrationsprofilen

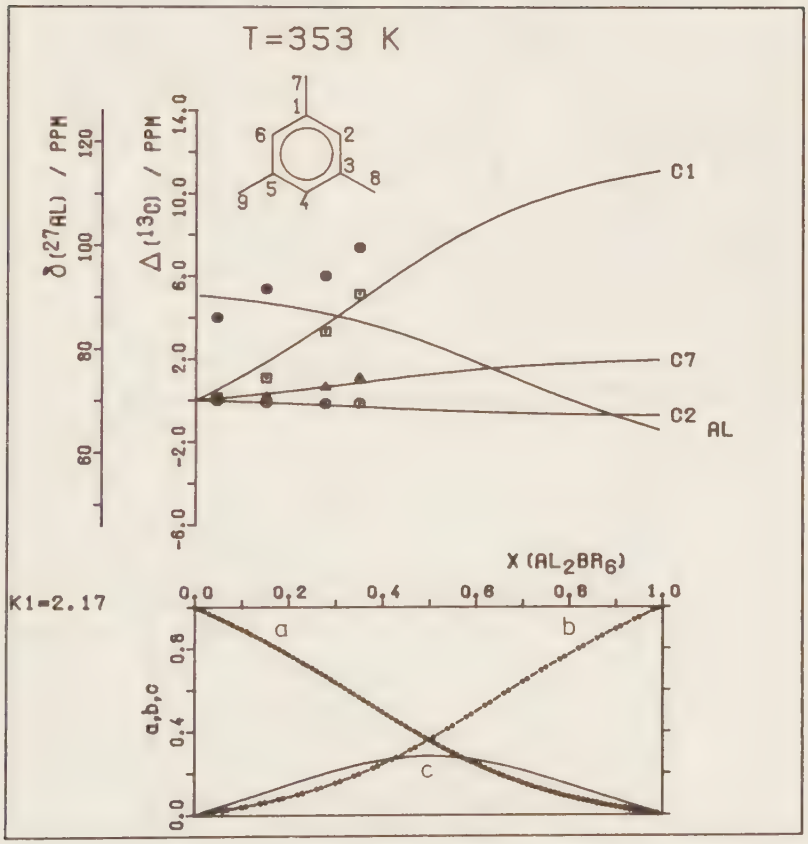


Abb.6.1a) (Fortsetzung, für T=353K)

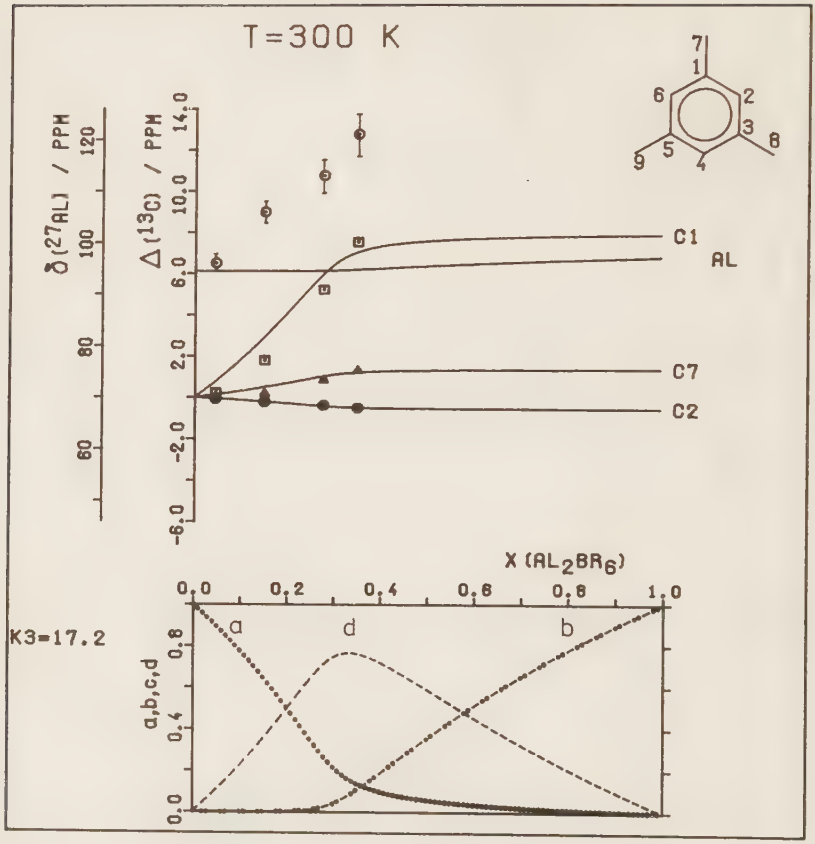


Abb.6.1b)

wie Abb.6.1a), aber berechnet mit Modell 3 für T=300K

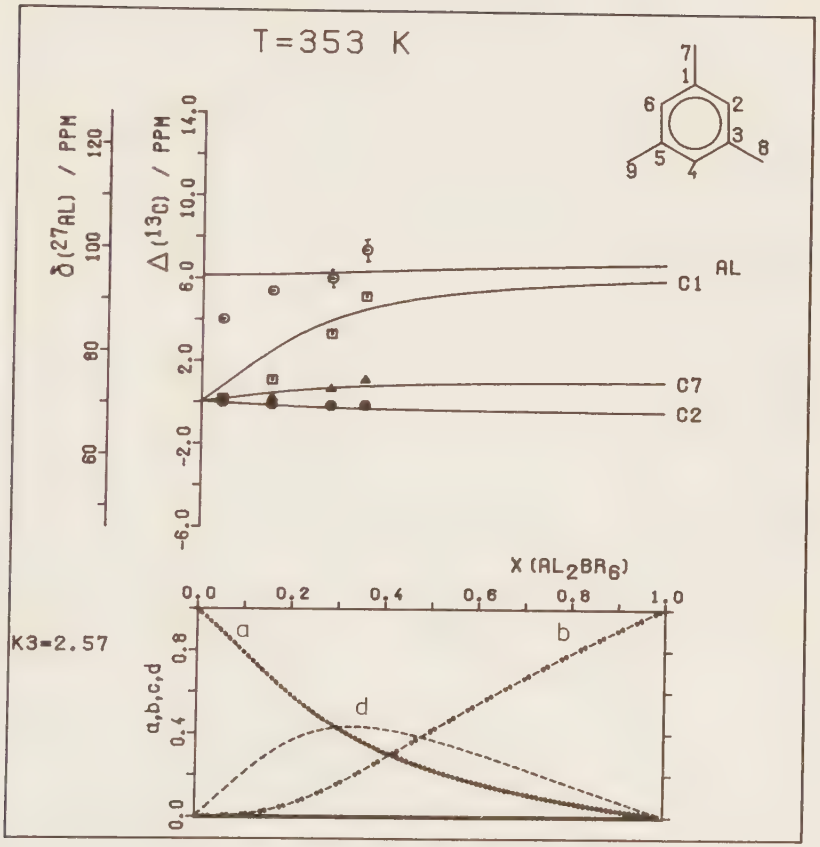


Abb.6.1b) (Fortsetzung, für T=353K)

6.1.2 Phasenstudien und Molekulargewichtsbestimmungen

Die Annahme zweier Komplexe der Stöchiometrie $Ar \cdot Al_2Br_6$ (C) und $Ar \cdot AlBr_3$ (D) wird durch Phasenstudien und Molekulargewichtsbestimmungen bestätigt [13,14]. Allerdings kann auch hier nicht zwischen $Ar \cdot Al_2Br_6$ und $Ar \cdot 2AlBr_3$ unterschieden werden.
Aus Dampfdruckmessungen an einigen Methylbenzol/Aluminiumbromid-Mischungen konnte Choi [14] auf die Stöchiometrie der Komplexe schließen und erhielt folgende Stabilitätsabstufung der festen Komplexe C:

Benzol < Toluol < m-Xylol < Mesitylen.

Nur bei m-Xylol und Mesitylen konnte auf die Existenz fester Komplexe der Form D geschlossen werden (Tab.6.1).
Für die flüssigen Mischungen konnte Choi [13] diese Stabilitätsabstufung durch Molekulargewichtsbestimmungen des Aluminiumbromids weitgehend bestätigen (Tab.6.2).
Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind zum Vergleich mit den thermodynamischen Daten der festen Komplexe in Tab.6.1 noch einmal mit aufgeführt.
Die flüssigen Komplexe sind erwartungsgemäß weniger stabil als die festen und deren Bildungsentropieen deutlich positiver.
Für p-Xylol und Hemellitol sind die Daten der vorliegenden Arbeit jedoch nur als Schätzung zu werten, da die Temperatur- bzw. Konzentrationsbereiche zu klein waren (s. Tab.4.3).
Ein Zusammenhang der ΔG-Werte mit der Basizität der Aromaten (pK_B-Werte in Tab.6.1) ist nur in groben Zügen erkennbar.
Für EDA-Komplexe sollte die Stabilität mit fallenden pK_B-Werten zunehmen. Die großen Abweichungen von diesem Trend bei Hemellitol scheinen durch die Fehlergrenzen nicht erklärbar.

Aromat (Methyl gruppen-position)		Benzol	Toluol (1)	p-Xylol (1,4)	o-Xylol (1,2)	m-Xylol (1,3)	PSC (1,2,4)	Hemellitol (1,2,3)	Mesitylen (1,3,5)
pK_B Ref [6]		10	6.9	6.3	6.0	3.8	3.3	3.1	0.9
fester	ΔH^{273}	-44.4	-49.0	-52.8	-48.6	-52.8			-51.9
Komplex C	ΔS^{273}	-120	-130	-130	-120	-140			-130
Ref [14]	ΔG^{273}	-9.50	-13.1	-16.7	-17.1	-15.2			-18.0
fester	ΔH^{273}					-20.4			-22.3
Komplex D	ΔS^{273}					-46			-50
Ref [14]	ΔG^{273}					-7.2			-8.9
flüssiger	ΔH^{273}			(-23)		-10	-26	(-85)	-21
Komplex C	ΔS^{273}			(-74)		-30	-55	(-200)	-39
	ΔG^{273}			(-2.5)		-1.8	-11	(-30)	-10
flüssiger	ΔH^{273}			(-2.5)		-5.0	-1.2	(-17)	+11
Komplex D	ΔS^{273}			(-2.0)		-22	+1.2	(-26)	+46
	ΔG^{273}			(-2.0)		+1,0	-1.5	(-10)	-1.6
flüssiger	ΔH^{273}				-29	-34	-28		-23
Komplex C	ΔS^{273}				-100	-109	-92		-80
Ref [8]	ΔG^{273}				-1.7	-3.8	-2.9	<-20	-2.1

Tab.6.1 Thermodynamische Daten fester und flüssiger Komplexe C und D

ΔH, ΔG in $kJmol^{-1}$; ΔS in $Jmol^{-1}K^{-1}$

Auch Raman-Messungen [8] deuten auf ein ungewöhnliches Verhalten von Hemellitol hin. Schumann [8] fand selbst bei 373K nur wenige Prozente des unkomplexierten Al_2Br_6 in Mischungen mit 1,2,3-Trimethylbenzol oder 1,2,3,4-Tetramethylbenzol. Anscheinend sind die Substitutionsmuster der Aromaten ebenso entscheidend für die Stabilität der Komplexe wie die Basizität.

Aromat	Molekulargewicht/gmol^{-1}	
	0°C	70°C
Benzol	520±5 [a] (5°C)	536±2
Toluol	350±20	545±5 [a]
p-Xylol	530±3 [a] (13°C)	-
m-Xylol	256±20 [b]	529±4 [a]
Mesitylen	280±10 [b]	416±4 [a]

Tab.6.2

Molekulargewicht von Aluminiumbromid in flüssigen Mischungen von Aromat/Aluminiumbromid [14] für $0.02 \leq x(Al_2Br_6) \leq 0.1$

a berechnet für Aromat·Al_2Br_6 = C ; Mol.gew.(Al_2Br_6) = 533.4
b berechnet für Aromat·$AlBr_3$ = D ; Mol.gew.($AlBr_3$) = 266.7

Eine Ermittlung thermodynamischer Daten aus den Molekulargewichtsbestimmungen von Choi [14] ist nicht möglich, da unkomplexiertes Al_2Br_6 vom Komplex C wegen ähnlicher Molekulargewichte nur schwer zu unterscheiden ist. Außerdem wurde zur Bestimmung der Molekulargewichte vorausgesetzt, daß immer nur eine Spezies von Aluminiumbromid (Al_2Br_6, C oder D) vorliegt. Nach den Meßwerten sollte z.B. für m-Xylol bei 0°C ausschließlich der Komplex D und bei 70°C ausschließlich der Komplex C vorliegen. Dann sind die gemessenen Molekulargewichte jedoch konzentrationsabhängig, da die zugrundeliegenden Gleichgewichte

(Gl.(3.1) und (3.2)) verschoben werden. Eine Mittelung der Molekulargewichte für unterschiedliche Mischungsverhältnisse, wie sie von Choi durchgeführt wurde, ist dann nicht mehr sinnvoll. (Die Molekulargewichte nehmen kontinuierlich von 231 auf 313 im Bereich $0.03 \leqq x(Al_2Br_6) \leqq 0.06$ zu.)
Wegen der kleinen Aluminiumbromid-Einwaagen wird außerdem ein Komplex der Form D gegenüber C begünstigt, so daß ein Vergleich der Stabilitäten aus diesen Molekulargewichten nicht ohne weiteres möglich ist.

Nach Untersuchungen von Ratcovics [71] können mittlere Molekulargewichte $\overline{MG}$ von Mischungen aus Viskositätsdaten erhalten werden über die Beziehungen:

$$(6.6) \quad \eta = k \cdot \overline{MG}^{\alpha} \quad \text{oder}$$

$$(6.7) \quad \overline{MG} \approx 16.7 \cdot \frac{\Delta H^*}{\mathrm{kJmol^{-1}}} - 34.3 \ ,$$

mit η: absolute Viskosität,

k, α: empirische Konstanten,

$\overline{MG} = \sum_i x_i MG_i$,

H^* : Aktivierungsenthalpie

Die Parameter k und α sind nur für homologe Reihen konstant, während die empirischen Werte in Gl.(6.7) unabhängig von der Art der Moleküle sind. Das gilt zumindest für Alkane, Amine und Carbonsäuren und unter der Voraussetzung konstanter mittlerer Molekulargewichte im untersuchten Temperaturbereich.

Diese Beziehungen sind von Kohler [72] zur Beschreibung der Assoziate von Aminen mit Carbonsäuren erfolgreich benutzt worden. Deshalb soll hier ein Vergleich der Molekulargewichte aus Viskositätsdaten nach Gl.(6.7) ($\overline{MG}_{Visk}$) mit den aus NMR-

Daten - über die Gl.gew.konst. - berechneten Werten ($\overline{MG}_{NMR}$) vorgenommen werden (Tab.6.3).Das Molekulargewicht des reinen PSC kann durch Vergleich mit Viskositätsdaten verwandter Aromaten relativ gut berechnet werden. Deshalb werden die Parameter der Gl.(6.7) auch für Methylbenzole näherungsweise richtig sein.

Die $\overline{MG}_o$-Werte (ohne Komplexbildung) sind deutlich zu klein. Dagegen ist die Übereinstimmung der nach Modell 1 berechneten Werte ($\overline{MG}_{NMR}$) mit den aus Viskositätsdaten erhaltenen ($\overline{MG}_{Visk}$) wesentlich besser.

Quantitative Aussagen sind jedoch wegen der Ungenauigkeiten in Gl.(6.7) nicht zu erwarten.

	berechnete Mol.gew.			Vergleichswerte	
$x(Al_2Br_6)$	$\overline{MG}_o$ [a]	$\overline{MG}_{Visk}$ [b]	$\overline{MG}_{NMR}$ [c]	reiner Stoff	MG
0.000	120	110 - 150 [d]	120	PSC	120
0.056	143	186	152	$PSC \cdot AlBr_3$	387
0.170	190	303	228	Al_2Br_6	535
0.317	251	532	359	$PSC \cdot Al_2Br_6$	654
0.420	293	637	468		

Tab.6.3

Berechnete mittlere Molekulargewichte/$gmol^{-1}$ für PSC/Aluminiumbromid - Mischungen bei T=323K

a $\overline{MG}_o$ berechnet ohne Komplexbildung

b $\overline{MG}_{Visk}$ berechnet aus Viskositätsdaten nach (6.7)

c $\overline{MG}_{NMR}$ berechnet mit thermodynamischen Daten aus NMR-Messungen nach Modell 1

d berechnet mit: $\Delta H^{\neq}$ = 8.6, 8.9, 10.0 und 11.2$kJmol^{-1}$ für m-Xylol, p-Xylol, o-Xylol und Benzol[65]

6.2 Struktur und Bindungsverhältnisse bei den Komplexen

6.2.1 Raman-Untersuchungen

Die von Schumann [7, 9,10] durchgeführten Raman-Messungen an den Systemen Methylbenzol/Aluminiumbromid lassen temperatur- und konzentrationsabhängige Wechselwirkungen erkennen, die auf eine Bildung des Komplexes Aromat·Al_2Br_6 zurückgeführt wurden.

Auf Grund der zahlreichen z.T. polarisierten Banden des Aluminiumbromids mußte die unsymmetrische Struktur E (Br_2Al-Br-$AlBr_3$) angenommen werden, um eine quantitative Auswertung mit nur einer Komplex-Spezies zu ermöglichen. Eine Unterscheidung zwischen den Raman-Spektren dieses Komplexes E und einer Mischung der Komplexe C und D ist jedoch wegen ähnlicher Teilstrukturen nicht möglich.
Zur quantitativen Auswertung wurden nur die Banden bei 210cm^{-1} (freies Al_2Br_6) und 197cm^{-1} (komplexiertes Al_2Br_6; lagegleich mit $Al_2Br_7^{\ominus}$) herangezogen, aus deren temperaturabhängigen Intensitäten thermodynamische Daten ermittelt wurden. Damit kam Schumann zu dem Ergebnis, daß z.B. im System PSC/Aluminiumbromid bei 383K nur noch freies Al_2Br_6 vorliegt.
Im entsprechenden ^{13}C-NMR-Spektrum wird jedoch selbst bei 403K und $x(Al_2Br_6)$=0.664 noch eine relative chem. Versch. von ca. 5ppm bezogen auf den reinen Aromaten beobachtet, die mit physikalischen Wechselwirkungen nicht erklärt werden kann.
Die Struktur E für das komplexierte Aluminiumbromid erscheint auch wenig plausibel, da für den festen Komplex Benzol·Al_2Br_6 nach Röntgenstrukturuntersuchungen [73]eine symmetrische Aluminiumbromid-Struktur mit zwei verbrückenden Brom-Atomen gesichert ist.

Nach Untersuchungen von Felbecker [15] tritt bei o-Xylol mit großen Aluminiumbromid-Gehalten eine Raman-Bande bei 232cm^{-1} auf, die nicht von reinem Aromat oder Al_2Br_6 stammen kann. Sie ist lagegleich mit der Aluminiumbromid-Schwingungsbande für monomeres $AlBr_3$ (232cm^{-1} im Methylether [74,75], 234cm^{-1} im Ethylether [76], 228cm^{-1} im gasförmigen $AlBr_3$ [77]).

Bei allen anderen von Schumann untersuchten Methylbenzolen kann diese Bande wegen Überlagerungen mit Aromaten- oder Al_2Br_6-Schwingungen nicht identifiziert werden, so daß also auch nicht auf die Abwesenheit von $AlBr_3$ geschlossen werden kann.

Da die IR-Spektren der Aromaten bei den Mischungen nahezu erhalten bleiben [7,76,79], kann auf eine schwache Wechselwirkung des Aluminiumbromids mit den Aromaten - in Form von π-Komplexen - geschlossen werden. In diesem Fall setzt sich das Schwingungsspektrum der Komplexe erfahrungsgemäß [80] additiv aus denen der Einzelkomponenten zusammen.

6.2.2 Elektrochemische Untersuchungen

Auf Grund elektrochemischer Messungen von Orth [11] an sehr verdünnten Lösungen von Aluminiumbromid in Benzol und Mesitylen/Aluminiumbromid in Benzol ($6 \cdot 10^{-4} < x(Al_2Br_6) < 18 \cdot 10^{-4}$) wurde bisher die Existenz geladener Teilchen in diesen Systemen ausgeschlossen. Orth fand spezifische elektrische Leitfähigkeiten von ca. $10^{-10}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$ und Dipolmomente von 2.9D ($9.7 \cdot 10^{-30}$Cm) bei unendlicher Verdünnung und schloß daraus auf CT-Komplexe mit geringer Ladungstrennung. Die gefundenen Aktivierungsenergieen der elektrischen Leitfähigkeit von 30 bis 40kJmol^{-1} entsprechen etwa den von Forster [64] ermittelten Werten für reines

Benzol.
Die Ergebnisse für Mesitylen [11] können jedoch nicht zuverlässig sein, da eine Wechselwirkung von Aluminiumbromid mit dem überschüssigen Lösungsmittel Benzol wahrscheinlich ist.
Wenn elektrochemisch keine Wechselwirkung zwischen Benzol und Aluminiumbromid beobachtet wird, bedeutet dies nicht, daß keine Wechselwirkung stattfindet, da die Eigenschaften der idealen Mischung den Komplex-Eigenschaften ähnlich sein können.
Auf Grund der Molekulargewichtsbestimmungen von Choi [13] (Tab.6.2) liegt in Benzol/Aluminiumbromid-Mischungen bei 5°C der Komplex Benzol·Al_2Br_6 vor. Da Orth [11] überschüssiges Benzol als Lösungsmittel benutzt hat, wird also eine mögliche Komplexbildung von Mesitylen mit Aluminiumbromid zurückgedrängt und damit nicht mehr beobachtet.

Nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit (Kap.4.2) ist die Existenz geladener Teilchen für das System PSC/Aluminiumbromid nicht auszuschließen. Bei den hochkonzentrierten Lösungen ($x > 0.1$) wurden ähnliche Werte für χ und $\chi \cdot \eta$ gefunden wie für Mischungen von Carbonsäuren mit aliphatischen Aminen, für die z.T. Zwitterionen diskutiert werden [72].
Die Maxima der Kurven $\chi = f(x)$ (Abb.4.8a) liegen etwa bei den gleichen x-Werten wie die maximalen Konzentrationen von D (bei $x \approx 0.33$) in den entsprechenden Konzentrationsprofilen der Abb.4.5. Dies deutet darauf hin, daß möglicherweise der Komplex D mit einer relativ großen spezifischen elektrischen Leitfähigkeit gebildet wird. Wegen der großen Viskositätsänderungen kann dies jedoch nicht als gesichert gelten, zumal bei den Kurven $\chi \cdot \eta = f(x)$ für $0 \leqq x \leqq 0.42$ keine Maxima erkennbar sind (s.Abb.4.9, Kap.4.2).

Aus den Aktivierungsenergien der elektrischen Leitfähigkeit (E_1) und der Viskosität (E_2) wird deutlich, daß bei Aluminiumbromid-Konzentrationen $0.006 \leqq x \leqq 0.056$ ein Wechsel im Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit stattfinden muß. E_2 nimmt mit wachsenden x-Werten kontinuierlich zu, während E_1 zunächst steil abfällt (Abb.6.2).

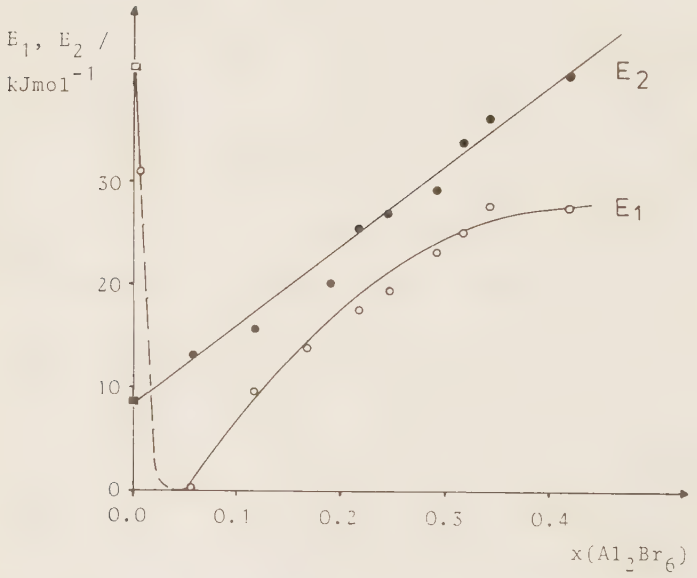


Abb.6.2

Aktivierungsenergieen der elektrischen Leitfähigkeit (E_1) und Viskosität (E_2) für PSC/Aluminiumbromid ($300 \leqq T \leqq 340K$)

□ : Wert für reines Benzol [64]

■ : Wert für reines m-Xylol [65]

Für die Produktfunktion $\chi \cdot \eta = f(x,T)$ kann nach Gl.(4.4) die Temperaturabhängigkeit formal durch eine Arrheniusgleichung mit der "Aktivierungsenergie" $E_3 = E_1 - E_2$ beschrieben werden. Der Wert von E_3 streut für $x \geq 0.056$ statistisch um $-9.1 \pm 3 kJmol^{-1}$ (Tab.4.5), liegt also in der gleichen Größenordnung wie die Bildungsenthalpie der Komplexe C und D (Tab.5.1). Das negative Vorzeichen von E_3 ist natürlich mit einer Aktivierungsenergie nicht vereinbar. Wenn aber die Komplexbildung für die wachsende elektrische Leitfähigkeit (oder Viskosität) verantwortlich ist - und nicht die Zunahme an "freiem Al_2Br_6" - kann das Temperaturverhalten des Produktes $\chi \cdot \eta$ durch die Abnahme der Konzentrationen an C und D mit der Temperatur erklärt werden.

Der Verlauf der Funktion $E_1 = f(x)$ in Abb.6.2 läßt sich daher so deuten, daß im Bereich kleiner Aluminiumbromid-Konzentrationen ($x < 0.056$) eine Ladungsübertragung über Aromat-Aromat-Kontakte erfolgt, wie sie von Forster [64] für reines Benzol gefolgert wurde. Dieser Mechanismus verliert aber schon bei relativ kleinen Aluminiumbromid-Konzentrationen ($x \geq 0.056$) gegenüber der Bildung von Teilchen mit wesentlich größerer Leitfähigkeit an Bedeutung. Ob es sich hierbei um Ionen(-Paare) oder um undissoziiertes Al_2Br_6 handelt, ist mit den vorliegenden Daten nicht zu entscheiden. Jedenfalls kann die Existenz von Ionen(-Paaren) in derartigen Lösungen nicht ausgeschlossen werden, wie bisher angenommen wurde [5].

6.2.3 Chemische Verschiebungen

Zusätzlich zu den in Kap.2.1.4 dargestellten Möglichkeiten der Wechselwirkung zwischen Aromaten und Aluminiumbromid ist noch ein Angriff des Aluminiumbromids an den Methylgruppen denkbar, aber aus folgenden Gründen sehr unwahrscheinlich:

a) Die chem. Versch. der Methyl-Protonen [15] und Methyl-C-Atome zeigen nur relativ geringe Veränderungen.

b) Aus ^{13}C-Relaxationszeitmessungen geht hervor, daß die freie Drehbarkeit der Methylgruppen nahezu erhalten bleibt (s.u.).

c) Die große Polarisierbarkeit des π-Elektronensystems [81] sollte einen Angriff von Lewissäuren am aromatischen Ring begünstigen.

Die Bildung von σ-Komplexen (Abb.2.1e,g) kann ebenfalls ausgeschlossen werden. Sie würde zu sp^3-hybridisierten C-Atomen führen, so daß eine starke Hochfeld-Verschiebung der entsprechenden ^{13}C- und ^{1}H-NMR-Signale zu erwarten wäre (wie bei den Proton-Additions-Komplexen [5]).

Einige ^{13}C-Signale zeigen zwar auch Hochfeld-Verschiebungen (C5 in PSC, C2 in Mesitylen und C4 in m-Xylol), doch sind die Effekte relativ gering. Bei den ^{1}H-NMR-Spektren werden geringe Tieffeld-Verschiebungen ($\Delta \approx 0.2$ppm nach Suszeptibilitäts-Korrektur [15]) beobachtet, die sich deutlich von den Effekten bei σ-Komplexen unterscheiden ($\Delta \approx -4$ppm für Proton-Additions-Komplexe [5]). Bei tiefen Temperaturen sollte außerdem eine Aufspaltung der Resonanzsignale zu erwarten sein [82,83], die aber nicht beobachtet wird.

Die C-H-Kopplungskonstanten über eine Bindung für Mesitylen/Aluminiumbromid- und Hemellitol/Aluminiumbromid-Mischungen werden mit wachsendem Aluminiumbromid-Gehalt etwas größer (Tab.4.1). Dagegen werden die Kopplungskonstanten $^{3}J(C2H7)$ und $^{3}J(C7H2)$ bei Mesitylen kleiner. (Bei Hemellitol konnten keine Kopplungskonstanten über drei Bindungen bestimmt werden.) Dies könnte eine Verkürzung der C-H - Bindungen und eine Verlängerung der C-C - Bindungen im aromatischen Ring bedeuten, die durch die Wechselwirkung des Aluminiumbromids mit den π-Elektronen verursacht wird.

Die Wechselwirkung von Aluminiumbromid mit Methylbenzolen kann daher nur als π-Komplex gedeutet werden. Dabei ist eine zumindest teilweise Ladungsübertragung vom Aromaten auf die Lewissäure - im Sinne der CT-Komplexe - anzunehmen.
Als Folge davon werden i.a. Tieffeld -Verschiebungen der ^{13}C-Signale bzw. Hochfeld-Verschiebungen der ^{27}Al-Signale mit wachsendem Verhältnis x(Komplex)/x(Aromat) bzw. x(Komplex)/$x(Al_2Br_6)$ beobachtet. Das hiervon abweichende Verhalten einiger C-Atome ist möglicherweise auf Anisotropie-Effekte zurückzuführen, wie z.B. bei den Komplexen Mesitylen/o-Chloranil [84] und Anthracen/Trinitrobenzol [85], wo ebenfalls Hoch- und Tieffeld-Verschiebungen gefunden wurden.
Eine genaue Deutung der Strukturparameter Δ_C und Δ_D ist aber nicht möglich, da weder die Elektronendichten noch die magnetischen Anisotropieen der Komplexe bestimmt werden können.

Für die reinen Methylbenzole wurden die Elektronendichten mit MNDO/2 für optimierte Geometrieen berechnet *).

---

* T.Bluhm, private Mitteilung

C-Atom	ρ [a]	Δ [b]	Aromat
1	-0.073	4.0	
2	-0.084	5.9	
3	-0.030	2.6	
4 4	-0.100	5.4	
5	-0.039	-3.5	
6	-0.053	1.9	
7	+0.078	0.8	
8	+0.079	0.9	
9	+0.081	1.0	

C-Atom	ρ [a]	Δ [b]	Aromat
1	-0.079	2.8	
3	-0.049	1.2	
4	-0.058	0.0	
7	+0.078	0.8	

C-Atom	ρ [a]	Δ [b]	Aromat
1	-0.095	1.9	
2	-0.046	0.6	
7	+0.081	0.5	

C-Atom	ρ [a]	Δ [b]	Aromat
1	-0.087	7.4	
2	-0.055	6.3	
4	-0.043	0.2	
5	-0.063	0.5	
7	-0.078	1.1	
8	-0.075	1.0	

C-Atom	ρ [a]	Δ [b]	Aromat
1	-0.111	7.0	
2	-0.016	-0.6	
7	+0.082	1.2	

C-Atom	ρ [a]	Δ [b]	Aromat
1	-0.106	3.9	
2	-0.022	1.7	
4	-0.035	-0.8	
5	-0.069	2.0	
7	+0.082	0.6	

Tab.6.4

Elektronendichten der reinen Methylbenzole und Meßeffekte der chemischen Verschiebung der ^{13}C-Atome für Mischungen mit Aluminiumbromid

a Partialladung in Einheiten der Elementarladung e_o

b chemische Verschiebung bei $x(Al_2Br_6)=0.3$ und T=300K bezogen auf die reinen Aromaten (interpolierte Werte)

Eine Korrelation mit den berechneten oder gemessenen chem. Versch. der ^{13}C-Atome ist nur schwer erkennbar. Die Tieffeld-Verschiebungen sind jedoch bei wachsendem Aluminiumbromid-Gehalt der Lösungen i.a. umso größer, je größer die Elektronendichten der betreffenden Ring-C-Atome sind (Tab.6.4). Dies bestätigt die Annahme eines Ladungstransports im Sinne der CT-Komplexe.
Über die Geometrie dieser Komplexe kann jedoch auf Grund der ^{13}C-Δ-Werte keine Aussage gemacht werden.

Für das System BBr_3/Benzol ist von Finch [86] auf der Grundlage ^{11}B-chem. Versch. der Abstand Bor-Benzol über der Benzol-Ebene zu 0.47nm abgeschätzt worden. (Das entspricht etwa dem Van der Waals-Abstand.) Hierbei wurde jedoch vorausgesetzt, daß die Hochfeld-Verschiebung des Bor-Atoms von 0.48ppm (gegen reines BBr_3) nur auf den Ringstromeffekt des Benzols [87]zurückzuführen ist.
Entsprechende Abschätzungen für die Systeme Methylbenzol/Aluminiumbromid ergeben unrealistische Abstände für Aluminium über der Aromaten-Ebene (<0.1nm). Hieraus wird deutlich, daß die magnetische Anisotropie der Aromaten nicht in erster Linie für die chem. Versch. von ^{27}Al bestimmend ist.
Andere NMR-Untersuchungen an Aluminiumkomplexen[88,89] zeigen den entscheidenden Einfluß der Geometrie der Koordinationssphäre. Dagegen hat die Ladung der Komplexe nicht so große Bedeutung. Die ^{27}Al-Resonanz von $Al(C_2H_5)_3$ ist z.B. ca. 170ppm tieffeldverschoben gegen $[Al(H_2O)_6]^{3\oplus}$, obwohl das Al-Atom im Triethylaluminium eine größere negative Partialladung hat als im positiv geladenen Hexaquo-Komplex und damit stärker abge-

schirmt sein sollte.

Für Verbindungen des Typs AlL_4 fand Haraguchi [88] $75 \leqq \delta \leqq 150$ppm für AlL_6 $-46 \leqq \delta \leqq +20$ppm gegen $Al(H_2O)_6^{3\oplus}$ (positive Werte für Tieffeld-Verschiebungen).

Nach den vorliegenden ^{27}Al-δ-Werten (Tab.5.1) kann daher eine vierfache Koordination des Aluminiums in den Komplexen Methylbenzol/Aluminiumbromid angenommen werden. Das bedeutet, daß monomeres $AlBr_3$ über das Al-Atom mit den Aromaten in Wechselwirkung treten sollte (Abb.6.3) und nicht über die Br-Atome, wie im ähnlichen System BBr_3/Benzol angenommen wurde [86]. Das planare $AlBr_3$-Molekül [90] wird dabei wahrscheinlich zu einem flachen Tetraeder verzerrt wegen der zusätzlichen Bindung.

Abb.6.3

Struktur des Komplexes Mesitylen/$AlBr_3$

6.2.4 Relaxationszeiten

Mit zunehmender Komplexierung des Mesitylens werden die T_1-Zeiten und die Anteile der dipolaren Relaxation kleiner (Tab.4.4). Dies ist wahrscheinlich auf das Quadrupolmoment des ^{27}Al und die Viskositätszunahme der Mischungen zurückzuführen. Dadurch wird eine skalare Relaxation durch Spin-Spin-Kopplung von ^{13}C mit ^{27}Al begünstigt [17].

Die dipolaren Relaxationszeiten T_1^{DD} der aromatischen C-Atome nehmen ebenfalls mit zunehmendem Aluminiumbromid-Gehalt ab, da die Viskosität der Mischungen und damit die Korrelationszeit τ_c wächst (s. Kap.2.1.2).

Möglicherweise wird noch zusätzlich die C2-H2 - Bindung verkürzt, da die T_1^{DD}-Werte für C2 stärker abnehmen als für C1.

Die dipolare Relaxationszeit der Methyl-C-Atome bleibt jedoch bei zunehmendem Aluminiumbromid-Gehalt konstant. Da außerdem T_1^{DD} von C7 größer als T_1^{DD} von C2 ist, muß bei der Komplexierung des Mesitylens die freie Rotation der Methylgruppen*) erhalten bleiben. (Bei starrer Methylgruppe sollte T_1^{DD} von C7 ungefähr gleich $T_1^{DD}/3$ von C2 sein [91].)

Entsprechende Messungen an m-Xylol/Aluminiumbromid-Mischungen [53] deuten dagen auf eine geringe Behinderung der Methylgruppenrotation.

Möglicherweise ist die Erklärung dieses Verhaltens in der jeweiligen Anordnung des Aluminiumbromids über der Aromaten-Ebene zu finden. Der Komplex mit monomerem $AlBr_3$ wird im Falle des Mesitylens eine symmetrische Struktur besitzen (Abb.6.4a). Wenn die Anlagerung von $AlBr_3$ bevorzugt an den Stellen größter Elektronendichte erfolgt, wird sich für den m-Xylol-Komplex jedoch eine unsymmetrische Struktur ergeben (Abb.6.4b).

In diesem Fall resultiert eine stärkere Behinderung der Methylgruppenrotation. (Monomeres $AlBr_3$ ist planar [90],so daß die Br-Atome nicht sehr weit vom aromatischen Ring entfernt sein werden.)

---

* private Mitteilung von T.Bluhm

Zur Überprüfung dieser Hypothese müßten die T_1-Zeiten der Systeme o-Xylol/-, p-Xylol/- und Hemellitol/Aluminiumbromid gemessen werden. Hier sollten die dipolaren Relaxationszeiten T_1^{DD} für die Methyl-C-Atome mit zunehmender Komplexierung kürzer werden. Den größten Effekt sollte Hemellitol zeigen, den kleinsten p-Xylol. Wegen des großen Zeitaufwandes übersteigen die Messungen jedoch den Rahmen dieser Arbeit.

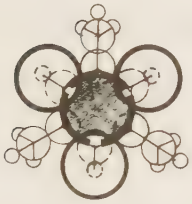


Abb.6.4a)

Struktur des Komplexes
Mesitylen·$AlBr_3$
maximale Symmetrie C_{3v}

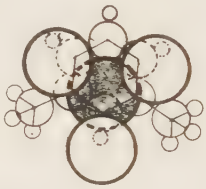


Abb.6.4b)

Struktur des Komplexes
m-Xylol·$AlBr_3$
maximale Symmetrie C_S

6.2.5 Linienbreiten

Zur Stützung der Strukturhypothese können außerdem die Linienbreiten der ^{27}Al-NMR-Spektren herangezogen werden. Auf Grund der Quadrupol-Wechselwirkung werden die Linienbreiten hier durch die Geometrie der Koordinationssphäre bestimmt[88,89]. Hochsymmetrische Aluminium-Komplexe (wie in Abb.6.4a) sollten kleinere Linienbreiten haben als Komplexe geringerer Symmetrie (wie in Abb.6.4b).

Bei den Xylol·$AlBr_3$- und Hemellitol·$AlBr_3$-Komplexen ist die

maximale Symmetrie C_S, beim Komplex Mesitylen·$AlBr_3$ C_{3v} und bei PSC·$AlBr_3$ C_1. Die Einteilung nach diesen Symmetriegruppen wird aber nicht sinnvoll sein, wenn in erster Linie die Orientierung des $AlBr_3$ in Bezug auf die π-Elektronen maßgebend ist. In diesem Falle bedeutet hohe Symmetrie zentrierte Lage des $AlBr_3$ über dem Mittelpunkt des aromatischen Ringes.
Für die Methylbenzol·$AlBr_3$ - Komplexe ist dann auf Grund der Symmetrie ein Anwachsen der Linienbreite im Sinne

Mesitylen < p-Xylol < Pseudocumol ≈ m-Xylol < o-Xylol < Hemellitol

zu erwarten. Diese Abstufung kann jedoch nur richtig sein unter Voraussetzung gleicher Molvolumina, gleicher Viskosität der Lösungen und vollständiger Umsetzung des Al_2Br_6 zum Komplex Aromat·$AlBr_3$. Für kleine Mischungsverhältnisse Al_2Br_6/Aromat und T=343K sind diese Voraussetzungen näherungsweise erfüllt, wenn man die Xylole und Trimethylbenzole wegen unterschiedlicher Molvolumina als getrennte Gruppen behandelt.
Die gemessenen Linienbreiten der ^{27}Al-NMR-Spektren (Abb.4.4) stützen daher die Hypothese, daß $AlBr_3$ über das Al-Atom bevorzugt an den Stellen größter Elektronendichten der Methylbenzole (quartäre C-Atome) gemäß Abb.6.4 angelagert wird.

Bei den Komplexen Methylbenzol·Al_2Br_6 kann ein Strukturvorschlag nicht gemacht werden. Aus sterischen Gründen muß hier jedoch die Wechselwirkung über die Br-Atome stattfinden. Es ist aber auch denkbar, daß nicht Al_2Br_6, sondern zwei Moleküle $AlBr_3$ an den Aromaten gebunden werden. (Entsprechende Komplexe sind für Aromat/$SbCl_3$ - Mischungen nachgewiesen [5].)

6.3 Vergleich mit ähnlichen Komplexen

In der Literatur [5,69] ist eine Vielzahl von Molekülverbindungen aus aromatischen π-Elektronensystemen und Metallhalogeniden beschrieben worden. Thermodynamische Daten wurden jedoch in der Regel nur für die festen Komplexe ermittelt.

Für das System $SbCl_3$/Benzol sind mit Hilfe von Dampfdruckmessungen auch thermodynamische Daten der gelösten Komplexe bestimmt worden [69]. Zum Vergleich sind in Tab.6.5 die Werte für PSC/Aluminiumbromid mit angegeben. Wenn man die relativ geringe Donatorstärke von Benzol berücksichtigt, deutet sich auch hier - wie bei den festen Komplexen - die etwas größere Stabilität der $SbCl_3$-Komplexe gegenüber den $AlBr_3$-Komplexen an.

Komplex	ΔH/kJmol^{-1}	ΔS/Jmol^{-1}K^{-1}	ΔG^{273}/kJmol^{-1}
Benzol·2$SbCl_3$ [a]	-23	-70	-4.8
Benzol·$SbCl_3$ [a]	-23	-70	-4.5
PSC·Al_2Br_6	-26	-55	-11
PSC·$AlBr_3$	-1.2	+1.2	-1.5

Tab.6.5

Thermodynamische Daten einiger π-Komplexe in Lösung

a Werte aus Ref [69]

Im Zusammenhang mit den Strukturvorschlägen für Methylbenzol/$AlBr_3$ - Komplexe (Abb.6.3 und 6.4) ist die Röntgenstrukturanalyse des Komplexes Naphthalin·2$SbCl_3$ [92] interessant (Abb.6.5). Die Sb-Atome befinden sich nicht über den Zentren der Benzolringe, sondern über den äußeren C-C - Bindungen mit einem Abstand

von 0.32nm (van der Waals-Abstand: 0.35nm). Als Folge davon werden diese C-C - Bindungen deutlich verkürzt und die anderen entsprechend aufgeweitet (im Vergleich zum reinen Naphthalin).

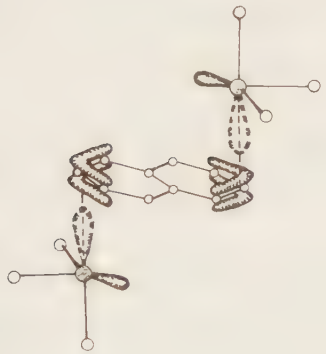


Abb.6.5

Struktur des Komplexes $2SbCl_3 \cdot$ Naphthalin nach Ref [92]

Es ist anzunehmen, daß derartige Änderungen in der Struktur der Aromaten auch großen Einfluß auf die chem.Versch. bei den NMR-Spektren haben. Vielleicht werden deshalb für Methylbenzol/Aluminiumbromid-Mischungen nebeneinander Hoch- und Tieffeld-Verschiebungen bei den ^{13}C-NMR-Spektren beobachtet.
Die Struktur des Komplexes $2SbCl_3 \cdot$Naphthalin macht aber auch deutlich, daß das Metallhalogenid in ähnlichen Komplexen nicht unbedingt über dem Zentrum des aromatischen Ringes gebunden sein muß. So gesehen ist die vorgeschlagene Struktur des Komplexes m-Xylol$\cdot AlBr_3$ naheliegend, wenn auch mit den vorliegenden Daten nicht beweisbar.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Komplexbildung von Methylbenzolen mit wasserfreiem Aluminiumbromid untersucht. Die Zielsetzungen waren die Ermittlung thermodynamischer Daten und Vorschläge für die Struktur der Komplexe in flüssiger Phase.

Die Methylbenzol/Aluminiumbromid-Mischungen wurden unter vollständigem Wasserausschluß in einer Ganzglas-Apparatur unter Vakuum präpariert.

Die NMR-Spektren der Proben zeigen wegen schnellem Austausch gemittelte Signale, deren Temperatur- und Konzentrations-Abhängigkeit mit Hilfe eines neu entwickelten Rechenprogramms nach einem Modell mit zwei Komplexbildungs-Gleichgewichten ausgewertet wurden. Hierbei wurden alle ^{13}C- und ^{27}Al-Signale eines Systems simultan verarbeitet, um die Zahl der optimierten Parameter je Meßkurve möglichst klein zu halten.

Auf der Basis chemischer Verschiebungen der ^{13}C- und ^{27}Al-Atome wurden die thermodynamischen Daten ΔH, ΔS, ΔG und die Gleichgewichtskonstanten für die Bildung der Komplexe

$$\text{Aromat}\cdot Al_2Br_6 \text{ (C)} \quad \text{und} \quad \text{Aromat}\cdot AlBr_3 \text{ (D)}$$

berechnet. Durch die Einbeziehung der ^{27}Al-NMR-Messungen in die Rechnungen konnte die Richtigkeit des Modells eindeutig bestätigt werden. Wegen der z.T. geringen Löslichkeit von Aluminiumbromid in den Aromaten bzw. wegen geringer Meßeffekte konnten nur die Komplexe mit Dimethylbenzolen und Trimethylbenzolen untersucht werden im maximalen Bereich

$0 \leq x(Al_2Br_6) \leq 0.664$ und $233K \leq T \leq 403K$.

Um Informationen über ionische Strukturen und Molekulargrößen zu erhalten, wurden beispielhaft für Pseudocumol/Aluminiumbromid-Mischungen die Viskositäten, elektrischen Leitfähigkeiten und Dichten im Bereich $0 \leqq x(Al_2Br_6) \leqq 0.42$ und $290K \leqq T \leqq 330K$ gemessen.

Die freien Standard-Bildungsenthalpien der Komplexe C und D sind mit -2 bis $-30 kJmol^{-1}$ und +1 bis $-10 kJmol^{-1}$ deutlich kleiner als bei den festen Komplexen. Die Werte liegen aber in der gleichen Größenordnung wie die mit anderen Methoden erhaltenen Werte vergleichbarer flüssiger Komplexe.

Die Stabilitäten der Komplexe wachsen in der Reihenfolge

m-Xylol ≈ p-Xylol < Mesitylen ≈ Pseudocumol < Hemellitol ,

wobei C generell stabiler als D ist.

In beiden Komplextypen tritt Aluminiumbromid ober- bzw. unterhalb der Aromaten-Ebene mit dem π-Elektronensystem in Wechselwirkung. Bei C kann diese Wechselwirkung aus sterischen Gründen nur über die Brom-Atome stattfinden unter Bildung von $b\pi$-$a\sigma$-Komplexen.

Nach orientierenden Messungen der ^{13}C-Spin-Gitter-Relaxationszeiten von Mesitylen/Aluminiumbromid- bzw. m-Xylol/Aluminiumbromid-Mischungen wird die Rotation der Methylgruppen nicht bzw. geringfügig behindert. Im Zusammenhang mit den Linienbreiten der ^{27}Al-NMR-Spektren wird daher für D eine Struktur vorgeschlagen: bei unsymmetrischen Methylbenzolen liegt das Aluminium-Atom nicht zentriert über dem Aromaten, sondern etwas in Richtung auf die Methylgruppen verschoben. Die Wechselwirkung findet über das Aluminium-Atom statt und kann als $b\pi$-v-Komplex beschrieben werden.

Wegen der großen elektrischen Leitfähigkeiten der Aluminiumbromid-reichen Mischungen können ionische Strukturen jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Die berechneten Werte für die chemische Verschiebung der reinen Komplexe können nicht befriedigend gedeutet werden. Sie weisen auf Veränderungen in der Geometrie der Aromaten hin. Mit zunehmender Komplexierung von Mesitylen werden wahrscheinlich die C-H - bzw. C-C - Bindungen im aromatischen Ring verkürzt bzw. verlängert. Dies geht aus den Kopplungskonstanten $^{1}J(CH)$ und $^{3}J(CH)$ und den dipolaren Relaxationszeiten der ^{13}C-Atome hervor.

Weiterreichende Aussagen sind wahrscheinlich mit systematischen Relaxationszeit-Messungen aller Methylbenzol/Aluminiumbromid-Systeme möglich.

Andere stöchiometrische Modelle zur Beschreibung der chemischen Verschiebungen der Mischungen werden nicht weiterführen können. Das benutzte Modell mit zwei Komplexen gibt bereits die Daten des gesamten experimentell zugänglichen Konzentrations- und Temperaturbereichs innerhalb der Meßfehler richtig wieder.

8 Anhang

8.1 Beschreibung der Modell-Rechnungen

8.1.1 Modell 1

Es wird schnelle Gleichgewichts-Einstellung vorausgesetzt nach:

$$A + B \overset{K_1}{\rightleftharpoons} C \qquad \text{und} \qquad A + C \overset{K_2}{\rightleftharpoons} 2D \qquad \text{mit}$$

A: Aromat,

B: Al_2Br_6,

C: Aromat·Al_2Br_6, und

D: Aromat·$AlBr_3$,

K_1, K_2: Gleichgewichts-Konstanten für Molenbrüche. (Aktivitäts-koeffizienten werden vernachlässigt.)

Definitionen:

n_A, n_B, n_C, n_D: Molzahlen von A,B,C und D im Gleichgewicht,

N_A, N_B, N_C, N_D: Molzahlen von A,B,C und D vor Gleichgewichts-Einstellung (Einwaage),

a,b,c,d: Molenbrüche von A,B,C und D im Gleichgewicht,

x: Molenbruch von B vor Gleichgewichts-Einstellung (Einwaage).

Die Massenbilanz vor und nach der Gleichgewichts-Einstellung ergibt:

$$(8.1) \quad N_A = n_A + n_C + n_D \,,$$

$$(8.2) \quad N_B = n_B + n_C + \tfrac{1}{2} n_D \,,$$

$$(8.3) \quad x = \frac{N_B}{N_A + N_B} \,,$$

$$(8.4) \quad 1-x = \frac{N_A}{N_A + N_B} \,.$$

Durch Einsetzen von (8.1) und (8.2) in (8.3) erhält man:

$$(8.5) \quad x = \frac{n_B + n_C + \frac{1}{2}n_D}{n_A + n_B + 2n_C + \frac{3}{2}n_D}$$

und nach Erweitern des Bruches mit $(n_A + n_B + n_C + n_D)$:

$$(8.6) \quad x = \frac{b + c + \frac{1}{2}d}{a + b + 2c + \frac{3}{2}d}$$

wegen: $a = n_A/(n_A+n_B+n_C+n_D)$, $n_B = n_B/(n_A+n_B+n_C+n_D)$, usw..

Außerdem muß gelten:

$$(8.7) \quad 1 = a + b + c + d \ ,$$

$$(8.8) \quad K_1 = c/(a \cdot b) \text{ und}$$

$$(8.9) \quad K_2 = d^2/(a \cdot c) \ .$$

Die Gl.(8.6) bis (8.9) sind linear unabhängig und enthalten die sechs Unbekannten a, b, c, d, K_1 und K_2. Die Molenbrüche können als Funktion der Gleichgewichts-Konstanten dargestellt werden:

$$(8.10) \quad d = \sqrt{K_2 ac} \quad \text{wegen (8.9)},$$

$$(8.11) \quad d = 1 - a - b - c \quad \text{wegen (8.7)},$$

$$(8.12) \quad d = 2/(1-3x) \cdot [ax + b(x-1) + c(2x-1)] \quad \text{wegen (8.6) und}$$

$$(8.13) \quad c = K_1 ab \quad \text{wegen (8.8)} \ .$$

Durch Subtraktion der Gl.(8.11) von (8.12) und Einsetzen von (8.13) erhält man:

$$(8.14) \quad a = \frac{1 - 3x + b(x+1)}{(x-1)(K_1 b - 1)} .$$

Einsetzen von (8.14) in (8.13) ergibt:

$$(8.15) \quad c = K_1 b \cdot \frac{1 - 3x + b(x+1)}{(x-1)(K_1 b - 1)} .$$

Einsetzen von (8.14) in (8.13) und (8.10) ergibt:

$$(8.16) \quad d = \sqrt{K_1 K_2 b} \cdot \frac{1 - 3x + b(x+1)}{(x-1)(K_1 b - 1)} \; .$$

Einsetzen von (8.14), (8.15), (8.16) in (8.7) ergibt:

$$(8.17) \quad b^2(2xK_1) + b^{3/2}[\sqrt{K_1 K_2}(x+1)] + b[2(K_1 - 2K_1 x + 1)] + \\ + b^{1/2}[\sqrt{K_1 K_2}(1-3x)] - 2x = 0 \; .$$

Durch Substitution $Y = \sqrt{b}$ erhält man aus (8.17) ein Polynom 4.Grades in Y mit maximal vier verschiedenen Lösungen für Y, wenn K_1, K_2 und x vorgegeben werden. Physikalisch sinnvoll sind aber nur die reellen Werte, die die Nebenbedingung

$$(8.18) \quad 0 \leq Y \leq 1$$

erfüllen, da b nur im Intervall [0,1] liegen kann.
Bei der Lösung von Gl.(8.17) muß sichergestellt werden, daß nur ein Wert von Y bzw. b die Nebenbedingung (8.18) erfüllt, da sonst nicht entschieden werden kann, welcher Wert "richtig" ist. Daher wird b nicht durch ein iteratives Verfahren (z.B. Newton´sches Näherungsverfahren[92]), sondern direkt bestimmt [92]. Bei der Berechnung werden alle vier Werte auf die Nebenbedingung hin überprüft und im Falle von Mehrdeutigkeit oder Verletzung dieser Bedingung eine Fehlermeldung verlangt.
Es zeigte sich jedoch, daß die Lösungen für b immer eindeutig waren, solange keine Rundungsfehler bei sehr ungünstigen Koeffizienten in Gl.(8.17) auftraten ($K_2 >> 10^5 K_1$).
Durch Einsetzen von b in die Gl.(8.14) bis (8.16) können auch die Molenbrüche a,c und d erhalten werden. Die chemische Verschiebung der ^{13}C-Atome wird dann:

$$(8.19) \quad \delta^{ber} = \delta_A + \frac{c}{1-b}(\delta_C - \delta_A) + \frac{d}{1-b}(\delta_D - \delta_A) \quad , \text{ bzw.:}$$

$$(8.20) \quad \Delta^{ber} = \frac{c}{1-b}\Delta_C + \frac{d}{1-b}\Delta_D$$

mit: $\Delta_C=\delta_C-\delta_A$, $\Delta_D=\delta_D-\delta_A$, $\Delta^{ber}=\delta^{ber}-\delta_A$.

Für die ^{27}Al-Signale erhält man entsprechend:

$$(8.21) \quad \delta^{ber} = \delta_B + \frac{c}{1-a}(\delta_C - \delta_B) + \frac{d}{1-a}(\delta_D - \delta_B) \text{ mit}$$

mit δ_A, δ_B, δ_C, δ_D: chemische Verschiebung der Atomkerne in den reinen Stoffen A, B, C und D.

Zur Bestimmung der Unbekannten K_1, K_2, δ_C, δ_D und δ_B wird die Fehlerfunktion F minimiert:

$$(8.22) \quad F = \sum_{ijk}\sum\sum[w_{ijk}(\delta^{exp}_{ijk} - \delta^{ber}_{ijk})^2]$$

mit den Wichtungsfaktoren w_{ijk}, die aus den Meßfehlern abgeschätzt werden und den Indizes i,j,k für verschiedene x-Werte, Atome und Temperaturen.

Das benutzte Rechenprogramm benötigt außdem den Gradienten von F, d.h. alle ersten partiellen Ableitungen von F nach den Variablen

K_1, K_2: je k Parameter für k Temperaturen T_k,

δ_C, δ_D: je j Parameter für j chemisch nicht-äquivalente Atome,

δ_B: ein Parameter für die chem. Versch. von Al_2Br_6.

Wenn die Gleichgewichts-Konstanten eine Funktion von ΔS und ΔH sein sollen (wie Gl.(3.14)), werden an deren Stelle die Variablen

ΔS_1,ΔH_1: zwei Parameter und

ΔS_2,ΔH_2: zwei Parameter eingesetzt.

Bei den folgenden partiellen Ableitungen wird immer vorausgesetzt, daß die übrigen Parameter konstant gehalten sind.

Die folgenden Gleichungen gelten für ^{13}C-Daten:

$$(8.23)\quad \frac{\partial F}{\partial K_{1,k}} = -2\sum_{ijk}\left[w_{ijk}(\delta^{exp}_{ijk} - \delta^{ber}_{ijk}) \frac{\partial \delta^{ber}_{ijk}}{\partial K_{1,k}} \right] \text{(k Ableitungen)},$$

$$(8.24)\quad \frac{\partial F}{\partial K_{2,k}} = -2\sum_{ijk}\left[w_{ijk}(\delta^{exp}_{ijk} - \delta^{ber}_{ijk}) \frac{\partial \delta^{ber}_{ijk}}{\partial K_{2,k}} \right] \text{(k Ableitungen)},$$

$$(8.25)\quad \frac{\partial F}{\partial \delta_{C,j}} = -2\sum_{ijk}\left[w_{ijk}(\delta^{exp}_{ijk} - \delta^{ber}_{ijk}) \frac{\partial \delta^{ber}_{ijk}}{\partial \delta_{C,j}} \right] \text{(j Ableitungen)},$$

$$(8.26)\quad \frac{\partial F}{\partial \delta_{D,j}} = -2\sum_{ijk}\left[w_{ijk}(\delta^{exp}_{ijk} - \delta^{ber}_{ijk}) \frac{\partial \delta^{ber}_{ijk}}{\partial \delta_{D,j}} \right] \text{(j Ableitungen)}.$$

Im Folgenden wird die Indizierung mit i,j,k fortgelassen wegen besserer Übersicht. Die Indizes i und k gehören immer zu x,a,b, c und d, der Index j zu δ_A, δ_C und δ_D und der Index k zu K_1, K_2 und T. Damit erhält man für die in den Gl.(8.23) bis (8.26) verbleibenden partiellen Ableitungen der berechneten chem.Versch.:

$$(8.27)\quad \frac{\partial \delta^{ber}}{\partial K_1} = \frac{1}{(1-b)^2}\Big\{(\delta_C-\delta_A)[(1-b)\frac{\partial c}{\partial K_1} + c\frac{\partial b}{\partial K_1}] + (\delta_D-\delta_A)[(1-b)\frac{\partial d}{\partial K_1} + d\frac{\partial b}{\partial K_1}]\Big\},$$

$$(8.28)\quad \frac{\partial \delta^{ber}}{\partial K_2} = \frac{1}{(1-b)^2}\Big\{(\delta_C-\delta_A)[(1-b)\frac{\partial c}{\partial K_2} + c\frac{\partial b}{\partial K_2}] + (\delta_D-\delta_A)[(1-b)\frac{\partial d}{\partial K_2} + d\frac{\partial b}{\partial K_2}]\Big\},$$

$$(8.29)\quad \frac{\partial \delta^{ber}}{\partial \delta_C} = \frac{c}{(1-b)} \qquad \text{und}$$

$$(8.30)\quad \frac{\partial \delta^{ber}}{\partial \delta_D} = \frac{d}{(1-b)}$$

Für die Ableitungen der Molenbrüche nach den Gl.gew.konst. erhält man:

$$(8.31)\quad \frac{\partial b}{\partial K_1} = \frac{2b(2x-1-bx) - 0.5\sqrt{bK_2/K_1}[b(x+1)+1-3x]}{4K_1x(b-1)+2K_1+2+\sqrt{K_1K_2/b}[1.5b(x+1)+0.5-1.5x]}$$

$$(8.32)\quad \frac{\partial b}{\partial K_2} = \frac{-0.5\sqrt{bK_1/K_2}[b(x+1)+1-3x]}{4K_1x(b-1)+2K_1+2+\sqrt{K_1K_2/b}[1.5b(x+1)+0.5-1.5x]}$$

$$(8.33)\quad \frac{\partial c}{\partial K_1} = \frac{\sqrt{K_1K_2b}}{(x-1)(K_1b-1)^2}\left\{(1-3x+bx+b)(b+K_1\frac{\partial b}{\partial K_1})\frac{-K_1b-1}{2K_1b} + \right.$$

$$\left. + (x+1)(K_1b-1)\frac{\partial b}{\partial K_1}\right\} ,$$

$$(8.34)\quad \frac{\partial c}{\partial K_2} = \frac{\sqrt{K_1/(K_2b)}}{(x-1)(K_1b-1)^2}\left\{(1-3x+bx+b)[0.5b(K_1b-1) - \right.$$

$$\left. - 0.5K_2(K_1b+1)\frac{\partial b}{\partial K_2}] + (K_1b-1)(x+1)K_2b\frac{\partial b}{\partial K_2}\right\} ,$$

$$(8.35)\quad \frac{\partial d}{\partial K_1} = \sqrt{bK_1/K_2}\left(\frac{\partial c}{\partial K_1}+\frac{c}{2K_1}+\frac{c}{2b}\frac{\partial b}{\partial K_1}\right) ,$$

$$(8.36)\quad \frac{\partial d}{\partial K_2} = \sqrt{bK_1/K_2}\left(\frac{\partial c}{\partial K_2}+\frac{c}{2K_2}+\frac{c}{2b}\frac{\partial b}{\partial K_2}\right)$$

Für die ^{27}Al-Daten werden in den Gl.(8.27) bis (8.30) die Ausdrücke (1-b) ersetzt durch (1-a), und in (8.27) und (8.28) wird δ_A durch δ_B ersetzt. Außerdem wird noch die Ableitung

$$(8.37)\quad \frac{\partial F}{\partial \delta_B} = -2\sum_{ijk}\left[w_{ijk}(\delta^{exp}_{ijk} - \delta^{ber}_{ijk})\frac{\partial \delta^{ber}}{\partial \delta_B}\right]$$

benötigt, mit

$$(8.38)\quad \frac{\partial \delta^{ber}}{\partial \delta_B} = 1-\frac{1}{1-a}-\frac{d}{1-a} = \frac{b}{1-a} \quad .$$

Wenn die Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 durch die Nebenbedingungen

(8.39) $\ln K_1 = \Delta S_1 - \frac{\Delta H_1}{RT}$ (identisch mit Gl.(3.14a)) und

(8.40) $\ln K_2 = \Delta S_2 - \frac{\Delta H_2}{RT}$ (identisch mit Gl.(3.14b))

festgelegt sind (mit konstanten Werten für ΔS_1, ΔH_1, ΔS_2 und ΔH_2 und variabler Temperatur T), sind die jeweils k Gleichungen (8.23) und (8.24) zu ersetzen durch die Gleichungen

(8.41) $$\frac{\partial F}{\partial \Delta S_1} = -2\sum_{ijk}\left[w_{ijk}(\delta^{exp}_{ijk} - \delta^{ber}_{ijk}) \frac{\partial \delta^{ber}_{ijk}}{\partial \Delta S_1}\right] ,$$

(8.42) $$\frac{\partial F}{\partial \Delta H_1} = -2\sum_{ijk}\left[w_{ijk}(\delta^{exp}_{ijk} - \delta^{ber}_{ijk}) \frac{\partial \delta^{ber}_{ijk}}{\partial \Delta H_1}\right] ,$$

(8.43) $$\frac{\partial F}{\partial \Delta S_2} = -2\sum_{ijk}\left[w_{ijk}(\delta^{exp}_{ijk} - \delta^{ber}_{ijk}) \frac{\partial \delta^{ber}_{ijk}}{\partial \Delta S_2}\right]$$ und

(8.44) $$\frac{\partial F}{\partial \Delta H_2} = -2\sum_{ijk}\left[w_{ijk}(\delta^{exp}_{ijk} - \delta^{ber}_{ijk}) \frac{\partial \delta^{ber}_{ijk}}{\partial \Delta H_2}\right] .$$

Für die verbleibenden Ableitungen ergibt sich

(8.45) $$\frac{\partial \delta^{ber}}{\partial \Delta S_1} = (\partial \delta^{ber}/\partial K_1)/(\partial \Delta S_1/\partial K_1) = K_1 \frac{\partial \delta^{ber}}{\partial K_1} ,$$

(8.46) $$\frac{\partial \delta^{ber}}{\partial \Delta H_1} = (\partial \delta^{ber}/\partial K_1)/(\partial \Delta H_1/\partial K_1) = \frac{-K_1}{RT} \frac{\partial \delta^{ber}}{\partial K_1} ,$$

(8.47) $$\frac{\partial \delta^{ber}}{\partial \Delta S_2} = (\partial \delta^{ber}/\partial K_2)/(\partial \Delta S_2/\partial K_2) = K_2 \frac{\partial \delta^{ber}}{\partial K_2} ,$$

(8.48) $$\frac{\partial \delta^{ber}}{\partial \Delta H_2} = (\partial \delta^{ber}/\partial K_2)/(\partial \Delta H_2/\partial K_2) = \frac{-K_2}{RT} \frac{\partial \delta^{ber}}{\partial K_2} .$$

Die partiellen Ableitungen nach K_1 und K_2 sind in Gl.(8.27) und (8.28) bereits beschrieben.

Bei Optimierung von Kehrwerten beliebiger Parameter z werden die Ableitungen $\frac{\partial F}{\partial z}$ ersetzt durch

$$(8.49) \qquad \frac{\partial F}{\partial (1/z)} = -z^2 \frac{\partial F}{\partial z} .$$

Für große Werte von z sind die Beträge der Ableitungen dann wesentlich größer, so daß die Parameter schneller verändert werden bei der Optimierung.

Grenzwerte:

Bei $x \to 0$ gilt:

$$(8.50) \qquad \begin{aligned} a &\to 1 , \\ b &\to 0 , \\ c &\to K_1 b \to 0 , \\ d &\to \sqrt{K_2 c} \to \sqrt{K_1 K_2 b} \to 0 . \end{aligned}$$

Bei $x \to 1$ gilt:

$$(8.51) \qquad \begin{aligned} a &\to 0 , \\ b &\to 1 , \\ c &\to K_1 a \to 0 , \\ d &\to \sqrt{K_2 ac} \to a\sqrt{K_1 K_2} \to 0. \end{aligned}$$

Für die ^{13}C-Daten werden bei $x \to 0$ alle 1. Ableitungen von F gleich Null. (Wegen $\delta^{exp} \to \delta_A$ und $\delta^{ber} \to \delta_A$ folgt $(\delta^{exp} - \delta^{ber}) \to 0$.) Für die ^{27}Al-Daten gilt das Entsprechende bei $x \to 1$. (Begründung wie oben, aber mit δ_B statt δ_A.)
Die Grenzwerte der chem. Versch. sind für ^{13}C-Signale:

$$(8.52) \qquad \lim_{x \to o} \delta^{ber} = \delta_A \quad \text{(wegen } c,d \to 0),$$

$$(8.53) \qquad \lim_{\substack{x \to 1 \\ c \to K_1 a \\ d \to a\sqrt{K_1 K_2}}} \delta^{ber} = \delta_A + \frac{c(\delta_C - \delta_A) + d(\delta_B - \delta_A)}{a + c + d}$$

$$= \lim_{a \to o} \delta_A + \frac{K_1 a(\delta_C - \delta_A) + a\sqrt{K_1 K_2}(\delta_D - \delta_A)}{a(1 + K_1 + \sqrt{K_1 K_2})}$$

$$= \delta_A + \frac{K_1(\delta_C - \delta_A) + \sqrt{K_1 K_2}(\delta_D - \delta_A)}{1 + K_1 + \sqrt{K_1 K_2}} ,$$

für ^{27}Al-Signale:

$$(8.54)\quad \lim_{x\to o} \delta^{ber} = \lim_{\substack{b\to o \\ c\to K_1 b \\ d\to \sqrt{K_1K_2b}}} \delta_B + \frac{c(\delta_C-\delta_B) + d(\delta_D-\delta_B)}{b + c + d}$$

$$= \lim_{b\to o} \delta_B + \frac{K_1 b(\delta_C-\delta_B) + \sqrt{K_1K_2b}(\delta_D-\delta_B)}{b + K_1 b + \sqrt{K_1K_2b}}$$

$$= \delta_D \ ,$$

$$(8.55)\quad \lim_{x\to 1} \delta^{ber} = \delta_B \quad \text{(wegen } c,d \to 0) \ .$$

8.1.2 Modell 2

Es wird schnelle Gleichgewichts-Einstellung vorausgesetzt nach:

$$A + B \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} C \qquad \text{mit:}$$

A, B, C und K_1 wie bei Modell 1.

Die benutzten Symbole und die Herleitung der folgenden Gleichungen sind analog zu Modell 1.

Für die Gleichgewichts-Molenbrüche ergibt sich:

$$(8.56)\quad b = \frac{1}{2x}\left[2x-1-1/K_1 + \sqrt{(2x-1-1/K_1)^2 + 4x^2/K_1}\right] \ ,$$

$$(8.57)\quad c = \frac{(1-b)K_1 b}{1+K_1 b} \quad \text{und}$$

$$(8.58)\quad a = 1-b-c \ .$$

Die Lösungen für b sind hier immer eindeutig, wenn $b \geq 0$ gefordert wird.

Die chemische Verschiebung läßt sich dann für ^{13}C-Signale berechnen zu:

$$(8.59)\quad \delta^{ber} = \delta_A + \frac{c}{1-b}(\delta_C - \delta_A) \ ,$$

für ^{27}Al-Signale:

$$(8.60)\quad \delta^{ber} = \delta_B + \frac{c}{1-a}(\delta_C - \delta_B) \ .$$

Die Fehlerfunktion F ist mit der von Modell 1 formal identisch:

$$(8.61)\quad F = \Sigma\Sigma\Sigma_{ijk}\left[w_{ijk}(\delta^{exp}_{ijk} - \delta^{ber}_{ijk})^2\right] \quad \text{(wie Gl.(8.22))}.$$

Die 1.partiellen Ableitungen von F werden für ^{13}C-Daten:

$$(8.62)\quad \frac{\partial F}{\partial K_{1,k}} = -2\Sigma\Sigma\Sigma_{ijk}\left[w_{ijk}(\delta^{exp}_{ijk} - \delta^{ber}_{ijk})\frac{\partial \delta^{ber}_{ijk}}{\partial K_{1,k}}\right] \text{ (k Ableitungen)},$$

$$(8.63)\quad \frac{\partial F}{\partial \delta_{C,j}} = -2\Sigma\Sigma\Sigma_{ijk}\left[w_{ijk}(\delta^{exp}_{ijk} - \delta^{ber}_{ijk})\frac{\partial \delta^{ber}_{ijk}}{\partial \delta_{C,j}}\right] \text{ (j Ableitungen)}.$$

Die Indizierung wird im Folgenden wieder weggelassen wie bei Modell 1. Für die Ableitungen der berechneten chem. Versch. ergibt sich:

$$(8.64)\quad \frac{\partial \delta^{ber}}{\partial K_1} = \frac{\delta_C - \delta_A}{(1-b)^2}\left[(1-b)\frac{\partial c}{\partial K_1} + \frac{\partial b}{\partial K_1}\right] \ ,$$

$$(8.65)\quad \frac{\partial \delta^{ber}}{\partial \delta_C} = \frac{c}{1-b} \ ,$$

mit:

$$(8.66)\quad \frac{\partial b}{\partial K_1} = \frac{1}{2xK_1^2}\left[1 + \frac{2x-1-2x^2-1/K_1}{\sqrt{(2x-1-1/K_1)^2 + 4x^2/K_1}}\right] \ ,$$

$$(8.67)\quad \frac{\partial c}{\partial K_1} = \frac{1}{(K_1 b+1)^2}\left[K_1\frac{\partial b}{\partial K_1}(1-2b-K_1 b^2) + b(1-b)\right],$$

$$(8.68)\quad \frac{\partial a}{\partial K_1} = -\frac{\partial b}{\partial K_1} - \frac{\partial c}{\partial K_1} \ .$$

Für die ^{27}Al-Daten müssen in Gl.(8.64) δ_A durch δ_B und in den Gl.(8.64) und (8.65) wieder (1-b) durch (1-a) ersetzt werden. Außerdem wird dann noch

$$(8.69) \quad \frac{\partial F}{\partial \delta_B} = -2\sum_{ijk}\left[w_{ijk}(\delta^{exp}_{ijk} - \delta^{ber}_{ijk}) \frac{\partial \delta^{ber}_{ijk}}{\partial \delta_B}\right]$$

benötigt, mit:

$$(8.70) \quad \frac{\partial \delta^{ber}}{\partial \delta_B} = 1 - \frac{c}{1-a} = \frac{b}{1-a} .$$

Wenn für K_1 die Nebenbedingung (8.39) verlangt wird, müssen noch die Ableitungen (8.41), (8.42), (8.45) und (8.46) definiert werden. Bei Optimierung von Kehrwerten wird wie bei Modell 1 verfahren (Gl.(8.49)).

Grenzwerte:

Bei $x \to 0$ gilt:

$$(8.71) \quad a \to 1 , \quad b \to 0 , \quad c \to K_1 b \to 0 .$$

Bei $x \to 1$ gilt:

$$(8.72) \quad a \to 0 , \quad b \to 1 , \quad c \to K_1 a \to 0 .$$

Für $x \to 0$ bzw. $x \to 1$ werden alle 1.Ableitungen von F gleich Null (Begründung wie bei Modell 1) für ^{13}C- bzw. ^{27}Al-Daten.
Die Grenzwerte der chem. Versch. sind für ^{13}C-Signale:

$$(8.73) \quad \lim_{x\to o} \delta^{ber} = \delta_A \quad \text{(wegen } c\to 0),$$

$$(8.74) \quad \lim_{x\to 1} \delta^{ber} = \lim_{a\to o} \delta_A + \frac{K_1 a}{a+K_1 a}(\delta_C - \delta_A) = \delta_A + \frac{K_1}{1+K_1}(\delta_C - \delta_A) ,$$

für ^{27}Al-Signale:

$$(8.75)\quad \lim_{x\to o} \delta^{ber} = \lim_{b\to o} \delta_B + \frac{K_1 b}{b + K_1 b}(\delta_C - \delta_B) = \delta_B + \frac{K_1}{1 + K_1}(\delta_C - \delta_B) ,$$

$$(8.76)\quad \lim_{x\ 1} \delta^{ber} = \delta_B .$$

Die Gl.(8.75) wird aus Gl.(8.60) hergeleitet und darin der Ausdruck (1-a) ersetzt durch (b+c).

8.1.3 Modell 3

Es wird schnelle Gleichgewichts-Einstellung vorausgesetzt nach:

$$2A + B \rightleftharpoons 2D \qquad \text{mit} \quad K = \frac{d^2}{a^2 b} \qquad \text{oder}$$

$$A + \tfrac{1}{2}B \overset{K_3}{\rightleftharpoons} D \qquad \text{mit} \quad K_3 = \sqrt{K} .$$

Die Symbole und die Herleitung der folgenden Gleichungen sind analog zu Modell 1.

Für die Gleichgewichts-Molenbrüche ergibt sich:

$$(8.77)\quad 0 = a^3[-K(x+1)(x+3)] + a^2[4+K(3+2x-x^2)] + a[8(x-1)] + 4(1-x)^2 ,$$

$$(8.78)\quad d = -\tfrac{1}{2}Ka^2 + \tfrac{a}{2}\sqrt{K(Ka^2-4a+4)} ,$$

$$(8.79)\quad b = 1 - a - d .$$

Bei (8.77) muß - wie bei (8.17) - die Eindeutigkeit für a sichergestellt werden.

Die berechnete chem. Versch. wird für ^{13}C-Signale:

$$\delta^{ber} = \delta_A + \frac{d}{1-b}(\delta_D - \delta_A) \quad (8.80)$$

für ^{27}Al-Signale:

$$\delta^{ber} = \delta_B + \frac{d}{1-a}(\delta_D - \delta_B). \quad (8.81)$$

Die Fehlerfunktion F ist mit der von Modell 1 formal identisch:

$$F = \sum_{ijk}\sum\sum\left[w_{ijk}(\delta^{exp}_{ijk} - \delta^{ber}_{ijk})^2\right] \quad \text{(wie Gl.(8.22))}. \quad (8.82)$$

Die 1.partiellen Ableitungen werden für ^{13}C-Daten:

$$\frac{\partial F}{\partial K_k} = -2\sum_{ijk}\sum\sum\left[w_{ijk}(\delta^{exp}_{ijk} - \delta^{ber}_{ijk})\frac{\partial \delta^{ber}_{ijk}}{\partial K_k}\right] \text{ (k Ableitungen)}, \quad (8.83)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \delta_{D,j}} = -2\sum_{ijk}\sum\sum\left[w_{ijk}(\delta^{exp}_{ijk} - \delta^{ber}_{ijk})\frac{\partial \delta^{ber}_{ijk}}{\partial \delta_{D,j}}\right] \text{ (j Ableitungen)}. \quad (8.84)$$

Die Indizierung wird im Folgenden wieder weggelassen wie bei Modell 1. Für die Ableitungen der berechneten chem. Versch. ergibt sich:

$$\frac{\partial \delta^{ber}}{\partial K} = \frac{(\delta_D - \delta_A)}{(1-b)^2}\left[(1-b)\frac{\partial d}{\partial K} + d\frac{\partial b}{\partial K}\right], \quad (8.85)$$

$$\frac{\partial \delta^{ber}}{\partial \delta_D} = d/(1-b), \quad (8.86)$$

$$\frac{\partial b}{\partial K} = -\frac{\partial a}{\partial K} - \frac{\partial d}{\partial K}, \quad (8.87)$$

$$\frac{\partial d}{\partial K} = \frac{-2}{x+1}\frac{\partial a}{\partial K}, \text{ mit:} \quad (8.88)$$

$$\frac{\partial a}{\partial K} = \frac{a}{4}\frac{z+a^2K-2a\sqrt{Kz}}{\sqrt{Kz}[aK-2/(x+1)]-K(z+a-2)}, \text{ mit } z=a^2K-4a+4. \quad (8.89)$$

Für die ^{27}Al-Daten müssen in Gl.(8.85) δ_A durch δ_B und in den Gl.(8.85) und (8.86) die Ausdrücke (1-b) durch (1-a) ersetzt werden. Außerdem wird dann noch

$$(8.90) \quad \frac{\partial F}{\partial \delta_B} = -2\sum_{ijk}\sum\sum\left[w_{ijk}(\delta^{exp}_{ijk} - \delta^{ber}_{ijk}) \frac{\partial \delta^{ber}_{ijk}}{\partial \delta_B}\right]$$

benötigt, mit:

$$(8.91) \quad \frac{\partial \delta^{ber}}{\partial \delta_B} = 1 - \frac{d}{1-a} = \frac{b}{1-a} .$$

Wenn für K die Nebenbedingung (8.39) verlangt wird, müssen noch die Ableitungen (8.41), (8.42), (8.45) und (8.46) mit K an Stelle von K_1 definiert werden. Bei Optimierung von Kehrwerten wird wie bei Modell 1 verfahren (Gl.(8.49)). Der Zusammenhang zwischen den Gleichgewichts-Konstanten K und K_3 ist eingangs bei Modell 3 beschrieben. (Die Optimierung kann mit K durchgeführt werden, so daß am Ende nur K durch $\sqrt{K_3}$ ersetzt werden muß.)

Grenzwerte:

Bei $x \to 0$ gilt:

$$(8.92) \quad a \to 1 , \quad b \to 0 , \quad d \to \sqrt{Kb} \to 0 .$$

Bei $x \to 1$ gilt:

$$(8.93) \quad a \to\to 0 , \quad b \to 1 , \quad d \to a\sqrt{K} \to 0 .$$

Für $x \to 0$ bzw. $x \to 1$ werden für ^{13}C- bzw. ^{27}Al-Daten wieder alle 1.Ableitungen von F gleich Null (Begründung wie bei Modell 1). Die Grenzwerte der chem. Versch. sind für ^{13}C-Signale:

$$(8.94) \quad \lim_{x \to 0} \delta^{ber} = \delta_A \quad \text{(wegen } d \to 0),$$

$$(8.95) \quad \lim_{x \to 1} \delta^{ber} = \lim_{a \to 0} \delta_A + \frac{a\sqrt{K}}{a + a\sqrt{K}} (\delta_D - \delta_A) = \delta_A + \frac{\sqrt{K}}{1+\sqrt{K}} (\delta_D - \delta_A),$$

für ^{27}Al-Signale:

$$(8.96) \qquad \lim_{x\to o} \delta^{ber} = \lim_{b\to o} \delta_B + \frac{\sqrt{Kb}}{b+\sqrt{Kb}} (\delta_D - \delta_B) = \delta_D \ ,$$

$$(8.97) \qquad \lim_{x\to 1} \delta^{ber} = \delta_B \ .$$

8.2 Korrekturen und Meßwerte

8.2.1 Suszeptibilitätskorrektur

Die Unterschiede in den Suszeptibilitäten von Probe und Standard wurden bei den chemischen Verschiebungen durch die Korrektur δ^{korr} berücksichtigt. (δ^{korr} wurde als temperaturunabhängig angenommen wegen geringer Dichte-Effekte(5% von δ^{korr}) auf diese Korrektur.) Die "wahre" experimentelle chem. Versch. δ^{exp} wird dann:

$$\delta^{exp} = \delta^{gem} + \delta^{korr} \qquad (\delta^{gem}: \text{Meßwert})$$

mit:

$$\delta^{korr} = \tfrac{2}{3}\pi \, (\chi_{V_P} - \chi_{V_S}) \qquad (\chi_{V_P}, \chi_{V_S}: \text{Volumensuszeptibilitäten von Probe und Standard})$$

Für Mischungen aus den Komponenten A (Aromat) und B (Al_2Br_6) läßt sich χ_{V_P} berechnen aus den Molsuszeptibilitäten χ_{mol}, den Volumenbrüchen V, den Molekulargewichten MG und der Dichte ρ_{AB} der Mischung:

$$\chi_{V_P} = V_A \chi_{V_A} + V_B \chi_{V_B} = \left[(1-x) \frac{\chi_{mol,A}}{MG_A} + x \frac{\chi_{mol,B}}{MG_B} \right] \rho_{AB} \ ,$$

da $V_A = (1-x)\rho_P/\rho_A$, $V_B = x\rho_P/\rho_B$ und $\chi_V = \frac{\chi_{mol}}{MG} \cdot \rho$ ist (x: Einwaage-Molenbruch von B).

Für die Volumensuszeptibilität wurde der Mittelwert aller Werte der Methylbenzole aus Tab.3.1 benutzt, da die Unsicherheiten der Abschätzung für Al_2Br_6 (Tab.3.1) größer sind als die Differenzen bei den Methylbenzolen. Die einheitlichen Korrekturen sind dann für alle untersuchten Systeme gleich:

$x(Al_2Br_6)$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
δ^{korr}/ppm	-0.00	-0.33	-0.69	-0.89	-0.99	-1.03	-1.06	-1.09

Zwischenwerte wurden durch lineare Interpolation erhalten.

8.2.2 Linienbreiten der ^{27}Al-NMR-Spektren

Pseudocumol/Al_2Br_6

$x(Al_2Br_6)$	$\Delta\nu(1/2)$/Hz für 305K	323K	343K	363K
0.006	270	200	200	120
0.056	1600		920	
0.117	1800	1700	1300	900
0.170	3000	2000	1700	1200
0.191	2900	2400	1700	1200
0.217	3400	3600	2300	1700
0.225	4200	3200	2200	1600
0.246		3200	200	1400
0.294	5100	4100	2600	1800
0.317		4400	2600	1800
0.343		4300	2700	1800
0.353		5300	3000	2300
0.420		5700	2600	2200
0.575			3500	2500
0.664			3500	2700

m-Xylol/Al_2Br_6

$x(Al_2Br_6)$	$\Delta\nu(1/2)$/Hz für 305K	323K	343K	353K
0.07	200	130	115	110
0.09	670	470	380	330
0.15	1600	1100	850	680
0.19	3100	2000	1800	1700
0.23	2500	2100	1400	1100
0.25	2700	1900	1600	1400
0.27		2100	1600	1300
0.31	3500	2400	1800	1500

o-Xylol/Al_2Br_6

$x(Al_2Br_6)$	305K	323K	343K
0.06	1300	900	970
0.17	2500	200	1300
0.26	3400	1900	1400
0.34	5600	3400	2700

Hemellitol/Al_2Br_6				
	$\Delta\nu(1/2)$/Hz für			
$x(Al_2Br_6)$	305K	323K	343K	363K
0.010	240	200	150	120
0.082		1600	1200	860
0.130	2800	2100	1500	1100
0.226	5300	2500	2300	1600
0.258		3200	2600	2200

p-Xylol/Al_2Br_6			
	$\Delta\nu(1/2)$/Hz für		
$x(Al_2Br_6)$	305K	323K	343K
0.07	530	450	370
0.15	1400	970	800
0.21	1900	1400	1100
0.29	2600	1900	1300

Mesitylen/Al_2Br_6				
	$\Delta\nu(1/2)$/Hz für			
$x(Al_2Br_6)$	305K	323K	343K	363K
0.044	1200	860	680	480
0.150	2300	1600	1200	920
0.276	3400	2600	1800	1400
0.349	4100	3200	2300	1600

Linienbreiten $\Delta\nu(1/2)$ der ^{27}Al-NMR-Spektren

8.2.3 Meßwerte der chemischen Verschiebung

UHR AROMAT/AL2BR6 MISCHUNGEN
ALS FUNKTION VON K UND MOLENBRUCH X(A

Externer Standard $AlCl_3/D_2O$

PSEUDOCUMOL :							
[illegible]	0.000	0.050	0.118	0.170	0.191	0.217	0.228	0.246
[illegible]	25.5	24.0	103.5	110.	105.			
[illegible]	25.5	25.0	96.0	96.0	92.	106.	105.	99.
[illegible]	25.5	24.0	95.5	92.5	98.	103.	101.	96.
[illegible]	25.0	24.5	91.0	92.0	92.0	92.0	93.	88.
[illegible]	0.000	0.317	0.343	0.455	0.520	0.575	0.604	
[illegible]	25.	10.	113.					
[illegible]	102.	103.	104.	109.	109.	102.		
[illegible]	91.	91.	94.	95.	99.	95.	101.	

[illegible]				
[illegible]	0.085	0.150	0.226	0.349
[illegible]	96.0	10[illegible]	113.	121.
[illegible]	97.0	104.	110.	117.
[illegible]	89.5	96.5	103.	115.
[illegible]	88.0	95.5	96.	100.
[illegible]	85.0	91.5	93.	99.
[illegible]	85.0	90.0	91.5	96.5

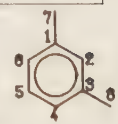
HEMELLITOL :					
X(AL2BR6):	0.010	0.082	0.130	0.226	0.258
T=305 K:	80.0		106.	11[illegible]	
T=323 K:	80.0	97.0	100.	11[illegible]	120.
T=343 K:	80.0	94.5	95.5	10[illegible]	104.
T=363 K:	80.0	90.0	[illegible]2.5	96.5	97.

EXP. 27 AL CHEM. VERSCH. FUER AROMAT/AL2BR6-MISCHUNGEN
ALS FUNKTION VON TEMPERATUR UND MOLENBRUCH X(AL2BR6)

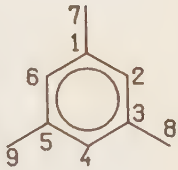
Externer Standard $AlCl_3/D_2O$

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]								
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible] DMSO [illegible]								
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	100.[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	89.47	89.63	90.30	90.31	90.81	90.82	91.[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible] DMSO D6								
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	98.40	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	88.81	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	88.36	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

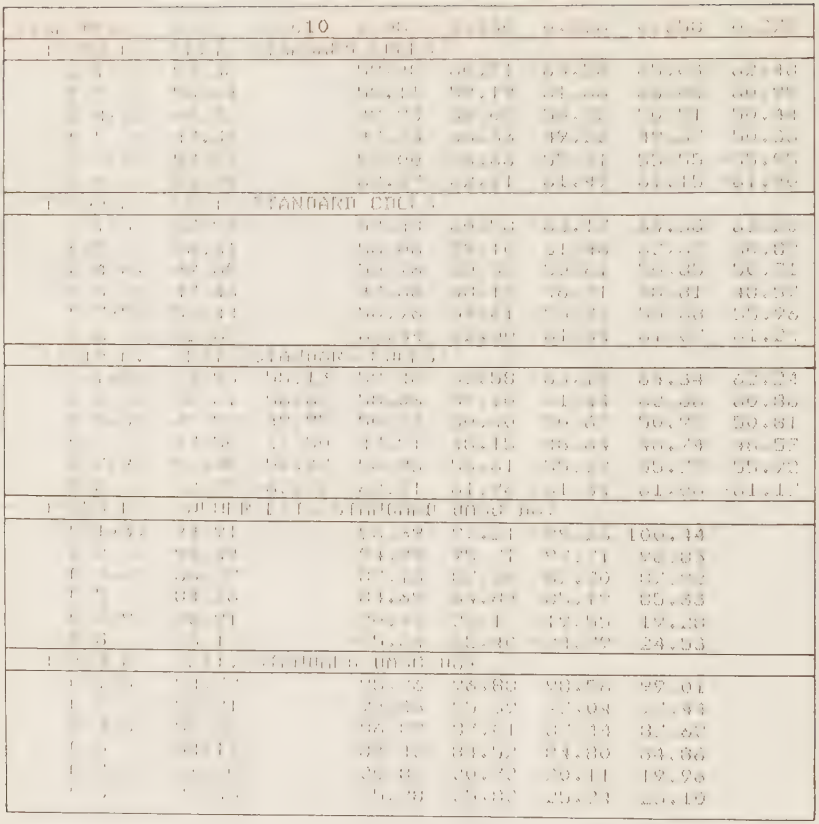
EXP. 13 C [illegible] VERSUCH [illegible]
ALS FUNKTION VON TEMPERATUR UND [illegible]

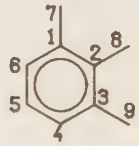


[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]50	0.276	0.349
[illegible]	[illegible]	STANDARD (CDCL3)			
[illegible]	[illegible]	59.48	61.[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]9.12	49.[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	-5[illegible].56	-55.85	54.80	-54.13
[illegible]	[illegible]	STANDARD CDCL3)			
[illegible]	[illegible]	59.65	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	49.[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]			
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	18.01
[illegible]	[illegible]	[illegible]			
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	75.70	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	-1[illegible].80



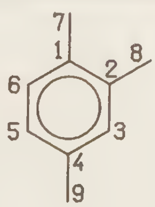
EXP. 13-C CHEM. VERSCH. FUER M[illegible] AL[illegible] [illegible]
ALS FUNKTION VON TEMPERATUR UND MOL[illegible]BRUCH X(AL2BR6) = F(T,X)

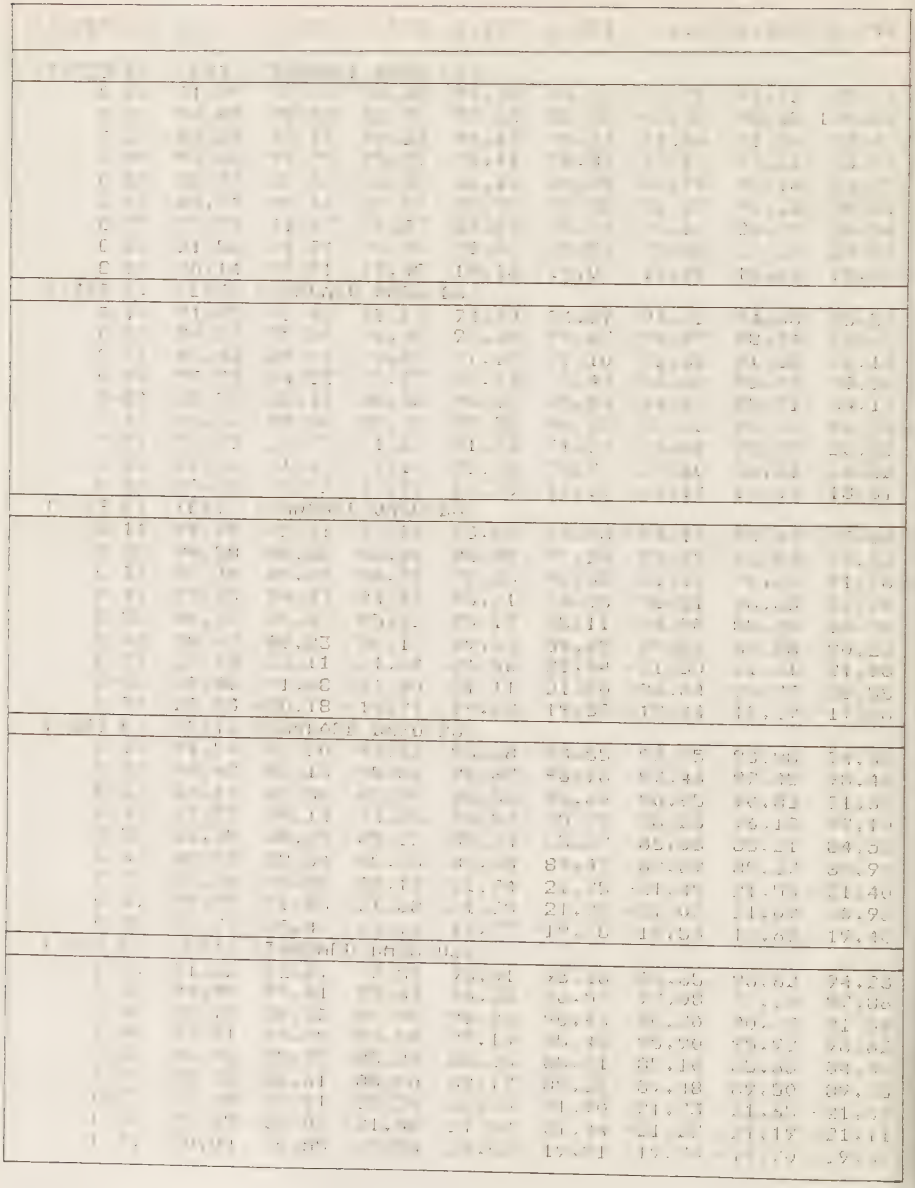



7
1
2
8
6
3
9
5
4

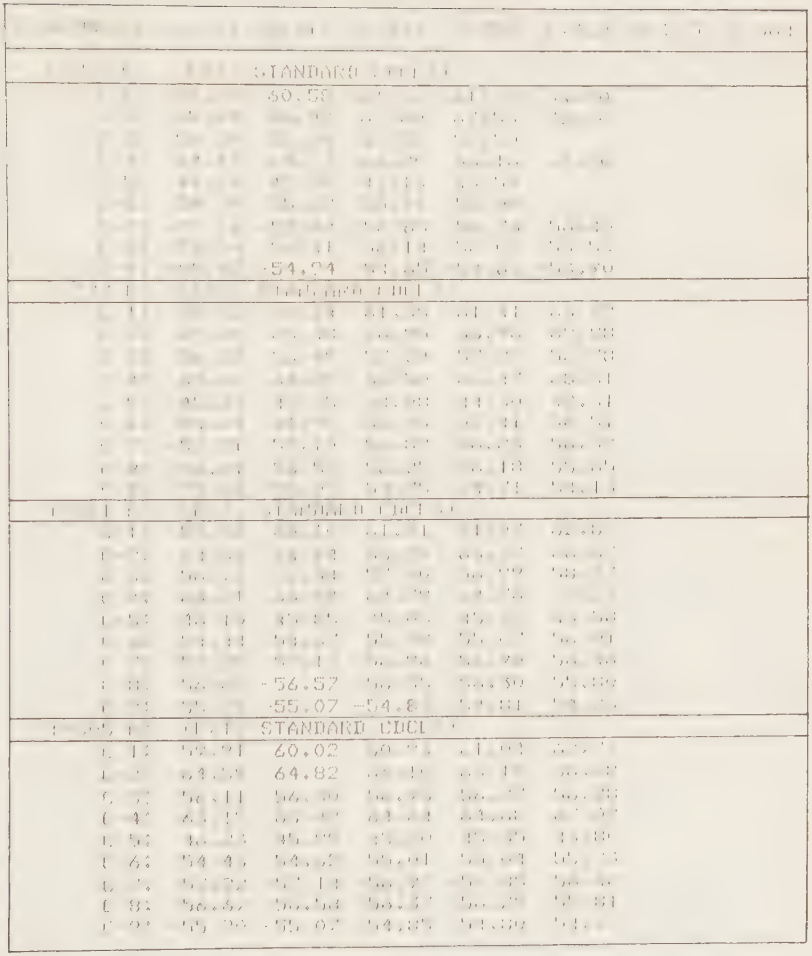
[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.118	0.150	0.191	0.217	[illegible]	0.246
[illegible] (STANDARD CDCl3)								
C 1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	57.67	57.67	[illegible]	59.51
C 2	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	61.27	61.24	[illegible]	64.49
C 3	[illegible]	[illegible]	[illegible]	54.17	[illegible]	53.48	54.48	55.01
C 4	[illegible]	[illegible]	[illegible]	52.58	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
C 5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	47.05	47.51	[illegible]
C 6	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	55.40	55.41	[illegible]	[illegible]
C 7	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	57.60	[illegible]	[illegible]	[illegible]
C 8	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
C 9	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	55.70	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible] (STANDARD CDCl3)								
C 1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	57.60	57.76	[illegible]	57.57
C 2	[illegible]	[illegible]	[illegible]	61.07	61.55	61.71	61.07	64.11
C 3	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	54.52	54.55	[illegible]
C 4	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	60.57	[illegible]	[illegible]
C 5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	47.50	[illegible]	47.55	[illegible]	[illegible]
C 6	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	53.56	[illegible]	[illegible]
C 7	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	57.88	57.76	[illegible]	57.42
C 8	[illegible]	[illegible]	57.88	[illegible]	57.41	57.21	57.18	[illegible]
C 9	[illegible]	[illegible]	[illegible]	56.10	55.92	55.87	55.06	[illegible]
[illegible] (STANDARD CDCl3)								
C 1	[illegible]	[illegible]	56.38	57.24	57.56	[illegible]	57.50	[illegible]
C 2	[illegible]	[illegible]	[illegible]	60.91	[illegible]	[illegible]	[illegible]	63.73
C 3	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	53.45	[illegible]	[illegible]	55.65
C 4	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	60.09	60.57	[illegible]	[illegible]
C 5	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	47.71	[illegible]	48.01	[illegible]
C 6	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
C 7	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
C 8	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	57.41	[illegible]	[illegible]	[illegible]
C 9	[illegible]	[illegible]	[illegible]	56.08	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible] (STANDARD CDCl3)								
C 1	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	57.56	[illegible]	[illegible]	[illegible]
C 2	57.91	[illegible]	[illegible]	60.68	[illegible]	61.05	61.21	[illegible]
C 3	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	54.45	[illegible]	54.58	[illegible]
C 4	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	60.06	60.34	[illegible]	[illegible]
C 5	[illegible]	48.16	[illegible]	[illegible]	47.78	[illegible]	[illegible]	[illegible]
C 6	[illegible]	[illegible]	52.04	[illegible]	[illegible]	[illegible]	53.20	[illegible]
C 7	58.21	58.50	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	57.35
C 8	58.50	[illegible]	57.83	57.52	57.31	[illegible]	57.22	[illegible]
C 9	57.09	56.73	56.41	56.08	[illegible]	[illegible]	55.80	[illegible]

EXP. 13-C CHEM. VERSCH. FUER PSEUDOCUMOL/ALCAN.-LOESUNGEN
ALS FUNKTION VON TEMPERATUR UND MOLENBRUCH X([illegible]) [illegible]





ABHÄNGIGKEIT VON TEMPERATUR UND MOLENBRUCH X(AL2BR6) = F(T,X)



EXP. 13-C CHEM. VERSCH. FUER PSEUDOCUMOL/AL2BR6-HI
AUF FUNKTION VON TEMPERATUR UND MOLENBRUCH

8.2.4 Meßwerte der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit, Viskosität und Dichte

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit wurde berechnet nach:

$$\chi = k \cdot R$$

mit R: Widerstand in Ω, k: Zellkonstante (≈ $0.4 cm^{-1}$ nach Eichung).

Die absolute Viskosität wurde berechnet nach:

$$\eta = k \rho t$$

mit: t: Durchlaufzeit einer definierten Flüssigkeitsmenge durch die Kapillare, ρ: Dichte der Flüssigkeit, k: Eichfaktor (Eichung mit bidestilliertem Wasser, $k \approx 2.5 \cdot 10^{-4} Poise cm^3 g^{-1} s^{-1}$).

	$\chi/\Omega^{-1}cm^{-1}$				η/Poise				ρ/gcm^{-3}	
x	T/°C	$10^4 \cdot \chi$	$10^4 \cdot \chi_{20}$ a)	$10^4 \cdot \chi_{60}$ a)	T/°C	$100 \cdot \eta$	$100 \cdot \eta_{20}$ a)	$100 \cdot \eta_{60}$ a)	ρ_{20} a)	ρ_{60} a)
0.000	20.0	$4 \cdot 10^{-7}$ b)	$4 \cdot 10^{-7}$		20.0	0.7 c)	0.7 c)		0.88 d)	
0.006	27.2	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}						
	46.3	$6.5 \cdot 10^{-5}$								
	50.6	$7.8 \cdot 10^{-5}$								
	59.0	$9.6 \cdot 10^{-5}$								
	65.3	$11.6 \cdot 10^{-5}$								
	76.1	$15.5 \cdot 10^{-5}$								
0.056	23.0	0.749	0.74	0.88	24.0	1.06	1.14	0.60	0.92	
	41.0	0.828			31.4	0.93				
	50.0	0.842			40.9	0.80				
					50.8	0.68				
0.118	21.9	6.99	6.95	11.3	24.0	1.76	1.92	0.89	1.19	1.15
	25.7	7.56			30.8	1.51				
	34.6	8.53			41.1	1.25				
	39.7	9.05			50.1	1.05				
	49.6	10.1								
	58.9	11.0								

Text s.u.

x	T/°C	χ / $\Omega^{-1}cm^{-1}$ $10^4\chi$	$10^4\chi_{20^a)}$	$10^4\chi_{60^a)}$	T/°C	η/Poise $100\cdot\eta$	$100\cdot\eta_{20^a)}$	$100\cdot\eta_{60^a)}$	ρ/gcm^{-3} $\rho_{20^a)}$	$\rho_{60^a)}$
0.170	22.2 53.5	10.4 17.9	10	20						
0.191					21.6 28.6 40.4 50.6	4.47 3.65 2.72 2.13	4.62	1.71	1.36	1.34
0.217	21.1 36.5 40.7 46.1 55.5	9.40 14.0 15.2 16.9 19.3	9.32	22.2	22.9 30.9 39.8 48.8	8.12 6.06 5.07 3.89	8.85	2.52	1.49	1.43
0.246	21.2 37.0 40.7 46.1 55.5	8.58 13.9 15.0 16.9 19.3	8.63	22.4	21.0 30.0 39.8 48.8	10.0 7.03 5.07 3.89	10.1	2.71	1.54	1.47
0.294	21.9 25.7 34.5 39.5 50.0 59.5	8.33 9.67 12.9 14.9 19.8 24.0	8.05	25.1	24.0 32.1 40.8 50.9	8.26 5.90 4.32 3.09	9.52	2.26	1.65	1.60
0.317	21.1 21.4 36.0 40.2 45.5 54.7	6.50 6.69 11.3 12.6 14.8 18.3	6.39	21.9	20.6 31.6 39.3 49.1	20.7 12.4 8.81 6.08	21.1	2.81	1.67	1.62

Text s.u.

x		$\chi/\Omega^{-1}cm^{-1}$				η/Poise			ρ/gcm^{-3}	
	T/°C	$10^4 \cdot \chi$	$10^4 \cdot \chi_{20^a)}$	$10^4 \cdot \chi_{60^a)}$	T/°C	$100 \cdot \eta$	$100 \cdot \eta_{20^a)}$	$100 \cdot \eta_{60^a)}$	$\rho_{20^a)}$	$\rho_{60^a)}$
0.545	20.7	4.70			20.4	25.0				
	31.4	6.69	4.53	17.-	31.2	14.2	24.9	4.20	1.71	1.68
	40.0	9.80			42.8	8.56				
	50.0	12.8			50.3	6.33				
0.420	22.2	3.18			21.3	55.2				
	54.0	9.40	2.9	11	39.5	19.9	58.0	8.00		
					63.8	6.94				

Leitfähigkeit, Viskosität und Dichte für Pseudocumol/Aluminium-bromid-Mischungen

x: Molenbruch von Al_2Br_6

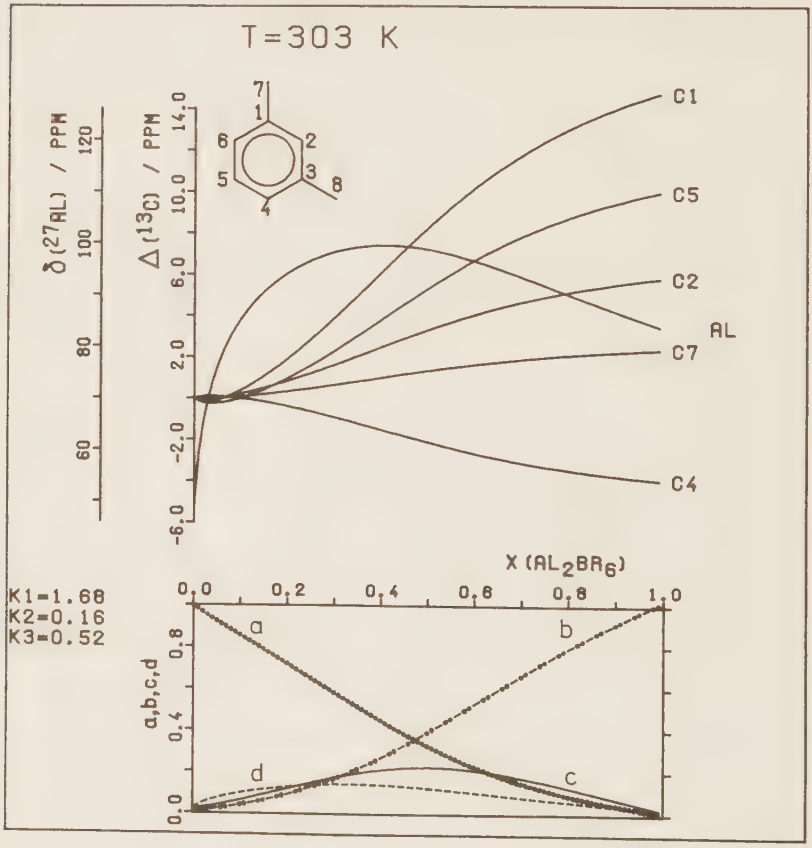
a inter- bzw. extrapoliert (linear)

b Wert für reines Benzol aus Ref[64]

c Mittelwert der Xylole aus Ref[65]

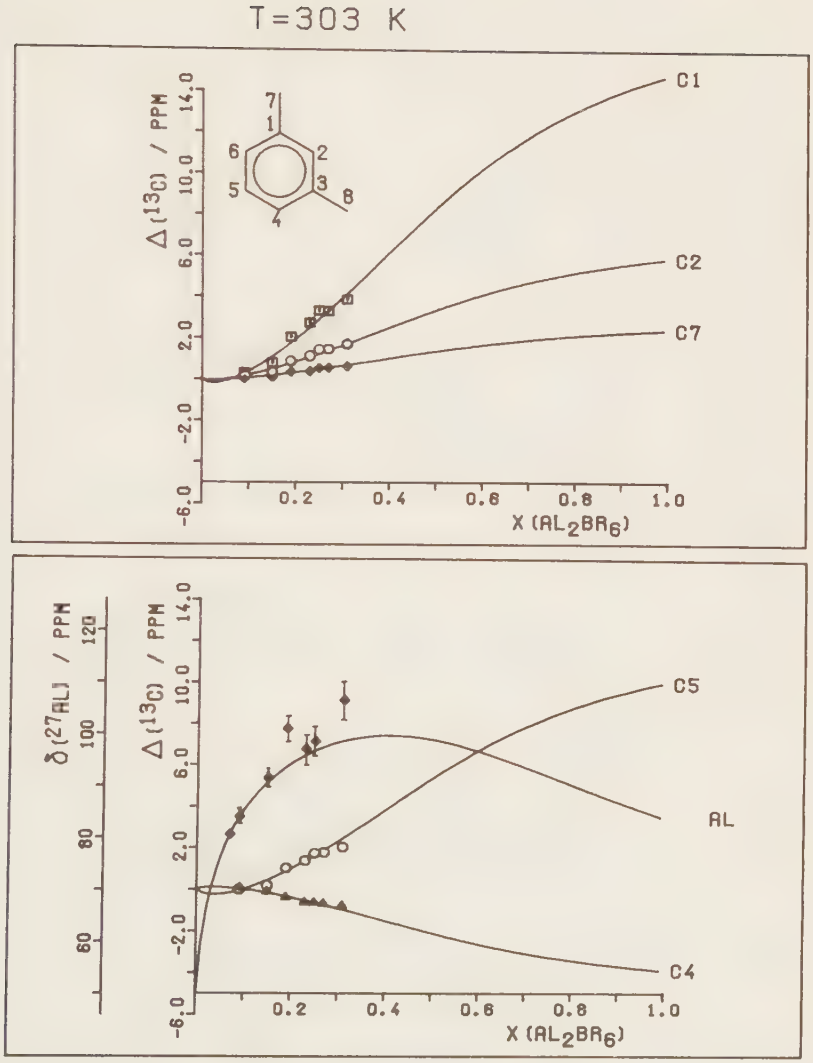
d Wert aus Ref[65]

8.2.5 Abbildungen der experimentellen und berechneten chemischen Verschiebungen



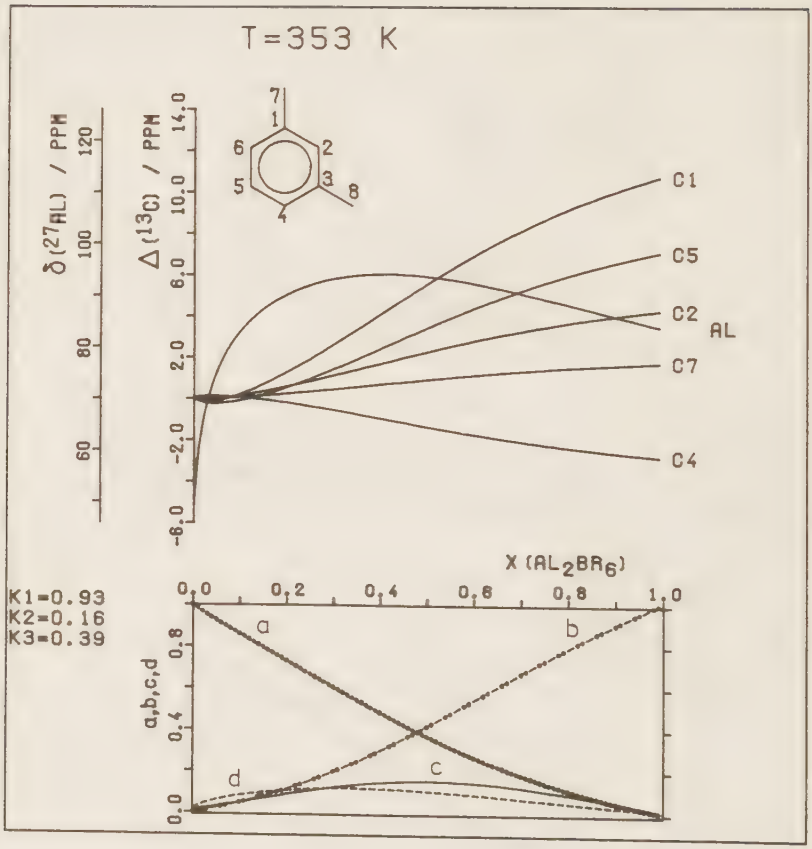
Chemische Verschiebung und Konzentrationsprofile des Systems m-Xylol/Aluminiumbromid

Durchgezogene Linien berechnet nach Modell 1 mit den Gleichgewichts-Konstanten K_1 - K_3 für T=303K



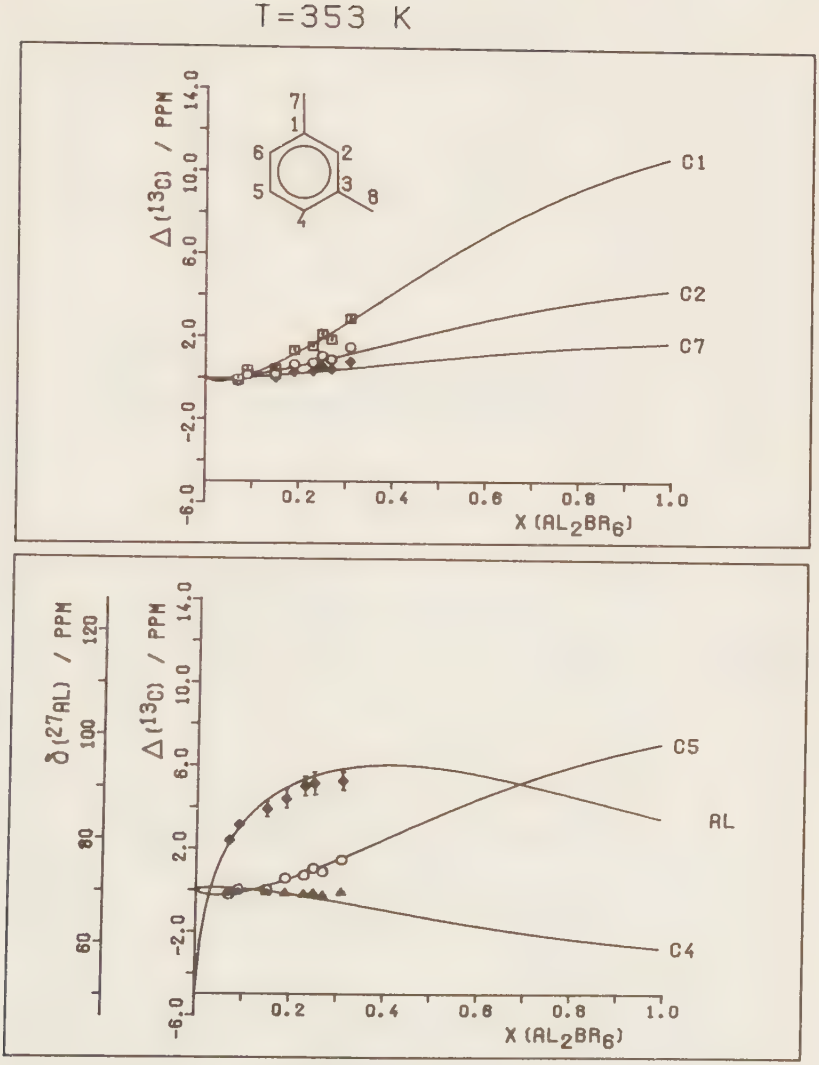
Chemische Verschiebung des Systems m-Xylol/Aluminiumbromid

(Ausschnitt der Abbildung auf der Vorseite mit Meßpunkten)

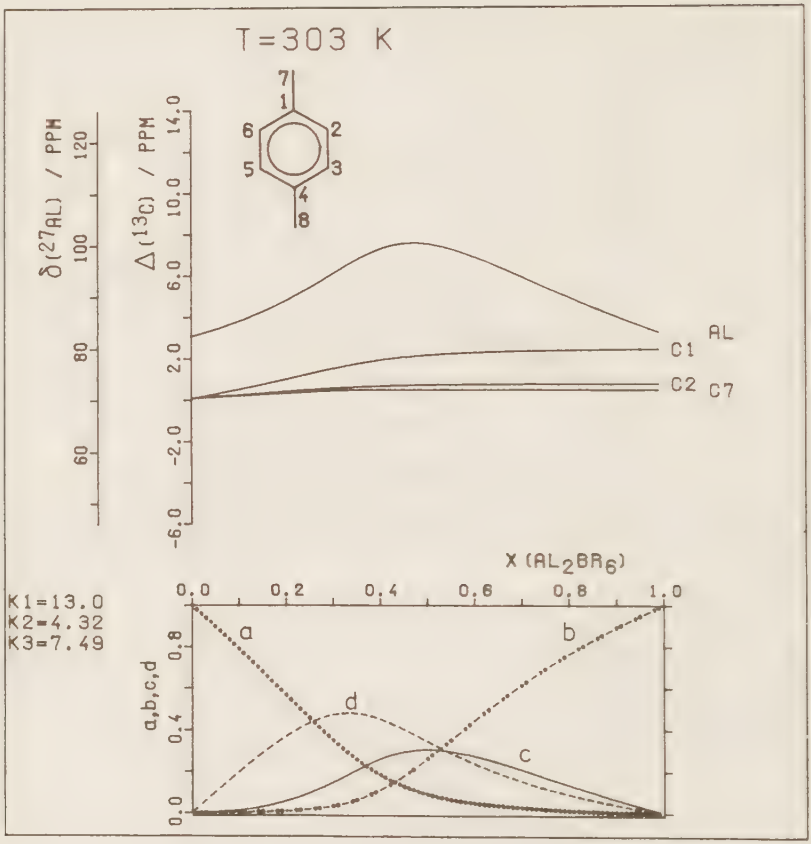


Chemische Verschiebung und Konzentrationsprofile des Systems m-Xylol/Aluminiumbromid

Durchgezogene Linien berechnet nach Modell 1 mit den Gleichgewichts-Konstanten K_1 - K_3 für T=353K

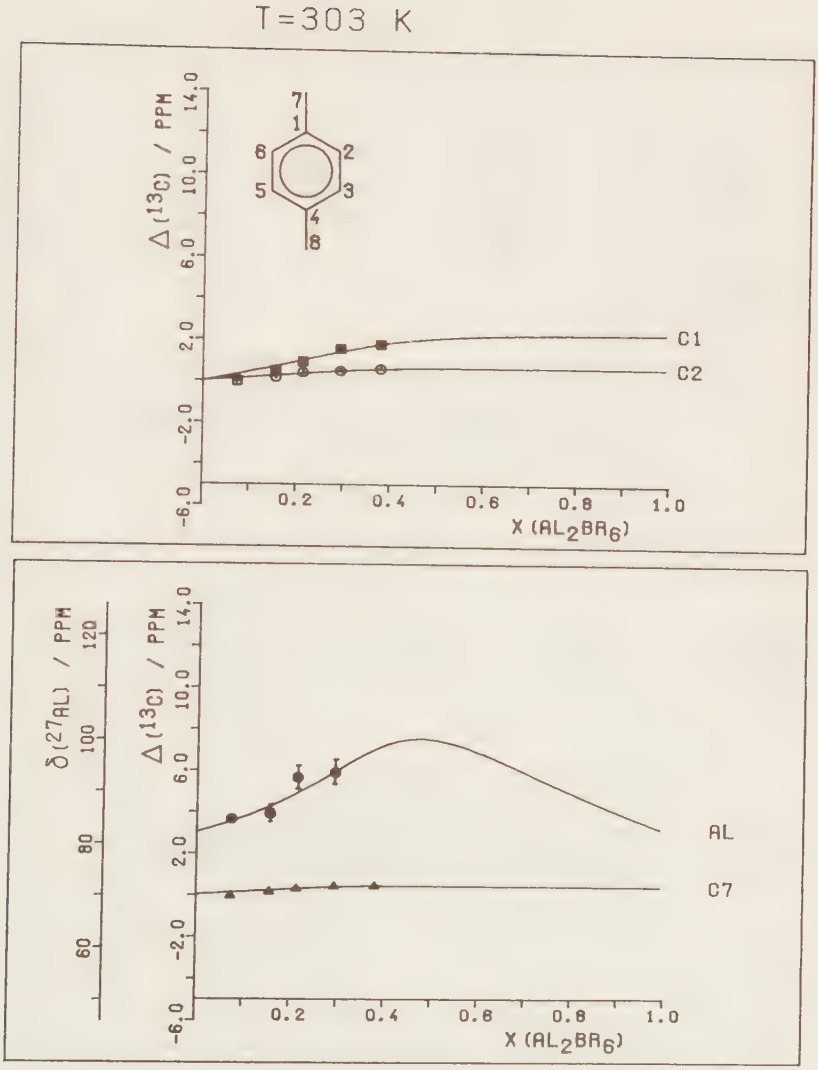


Chemische Verschiebung des Systems m-Xylol/Aluminiumbromid
(Ausschnitt der Abbildung auf der Vorseite mit Meßpunkten)

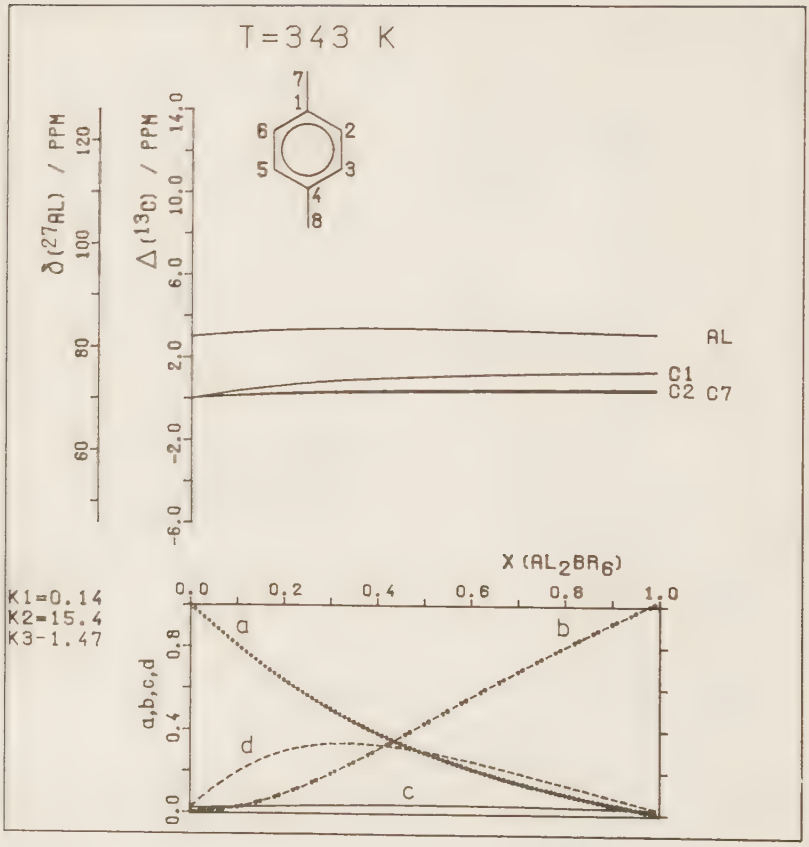


Chemische Verschiebungen und Konzentrationsprofile des Systems p-Xylol/Aluminiumbromid

Durchgezogene Linien berechnet nach Modell 1 mit den Gleichgewichts-Konstanten K_1 - K_3 für T=303K

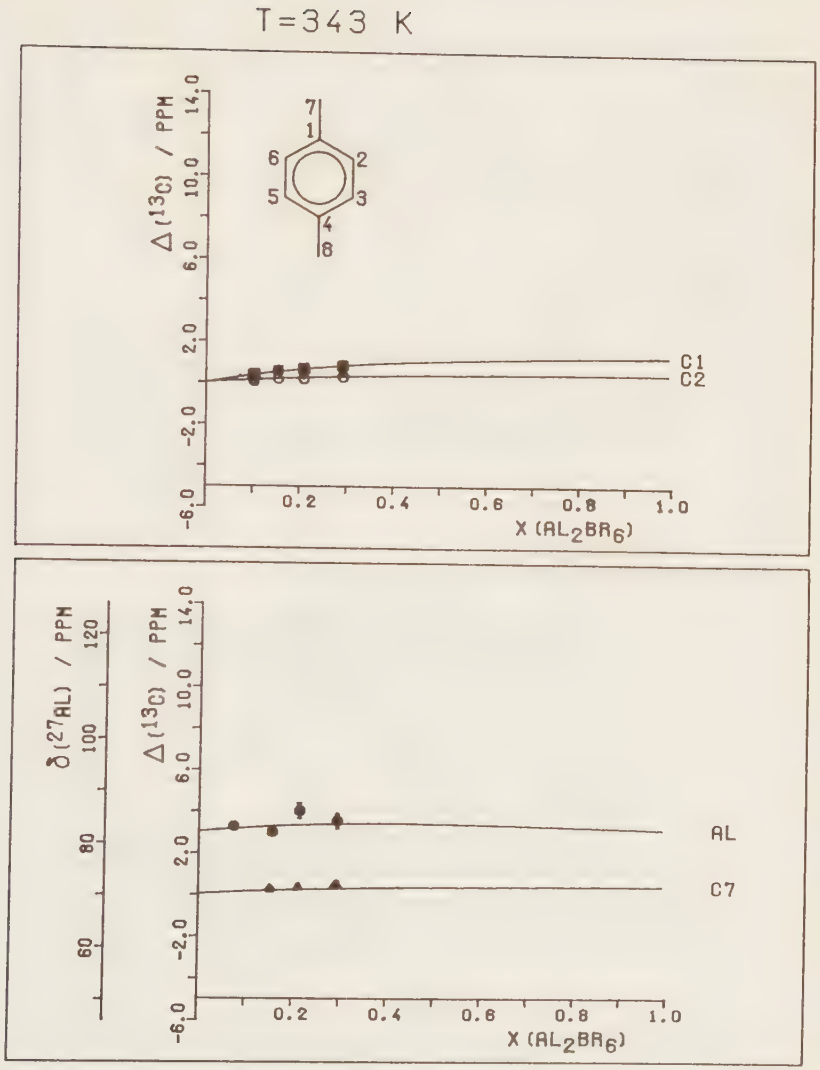


Chemische Verschiebung des Systema p-Xylol/Aluminiumbromid
(Ausschnitt der Abbildung auf der Vorseite mit Meßpunkten)

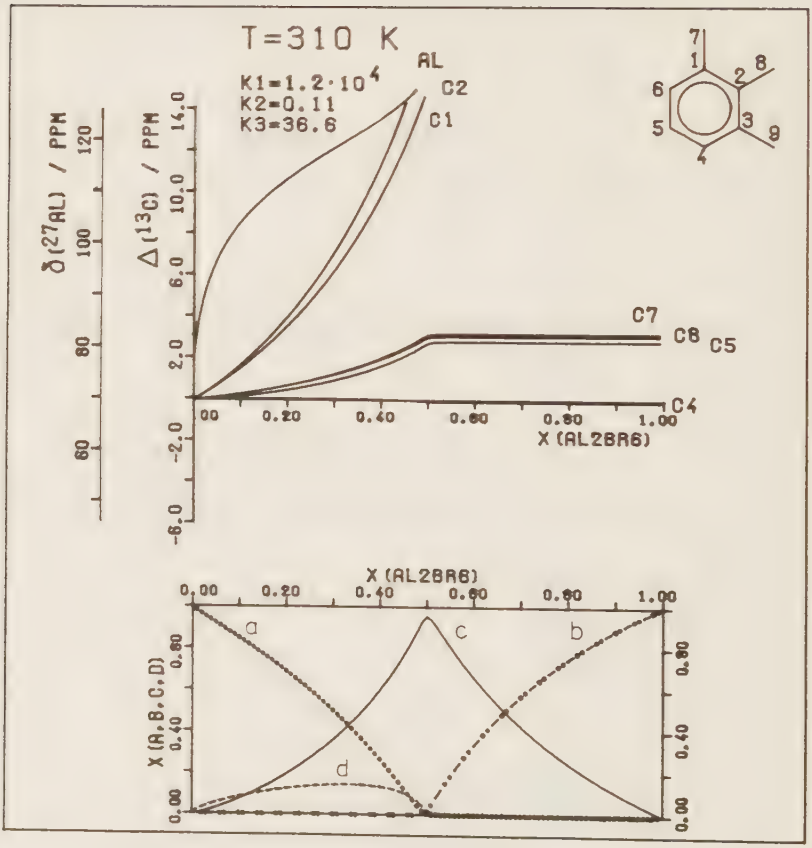


Chemische Verschiebung und Konzentrationsprofile des Systems p-Xylol/Aluminiumbromid

Durchgezogene Linien berechnet nach Modell 1 mit den Gleichgewichtskonstanten K_1 - K_3 für T=343K

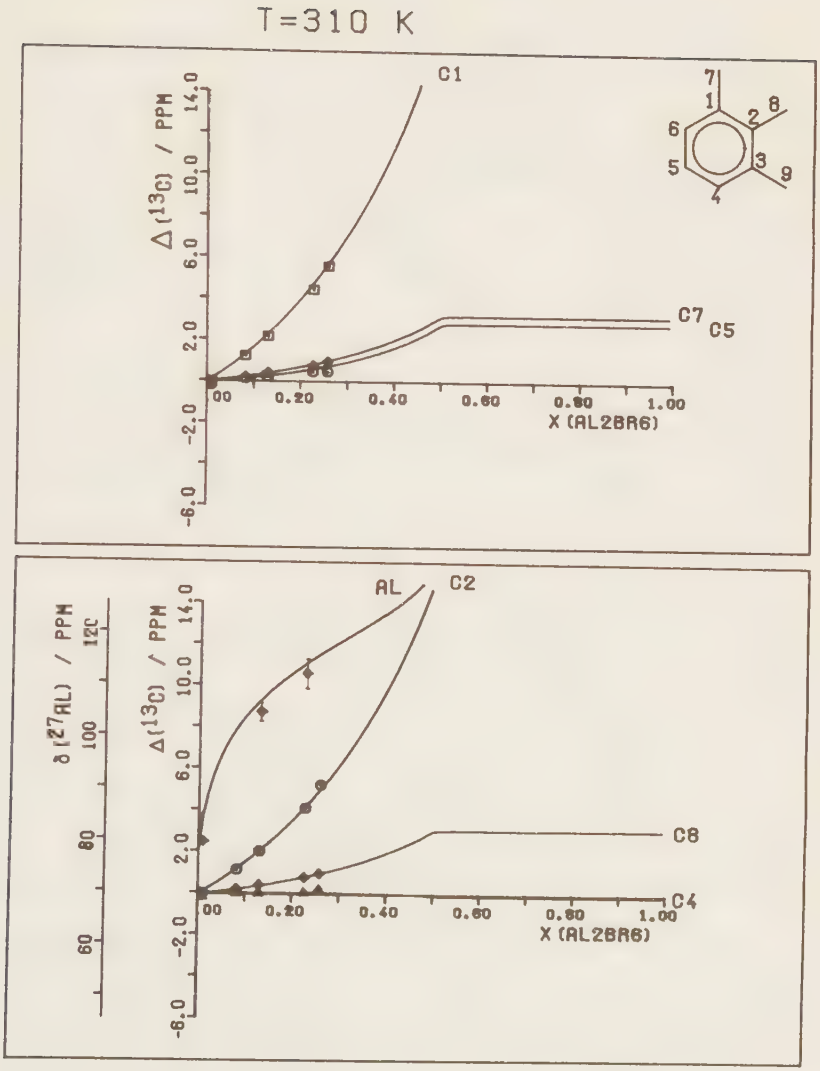


Chemische Verschiebung des Systems p-Xylol/Aluminiumbromid
(Ausschnitt der Abbildung auf der Vorseite mit Meßpunkten)

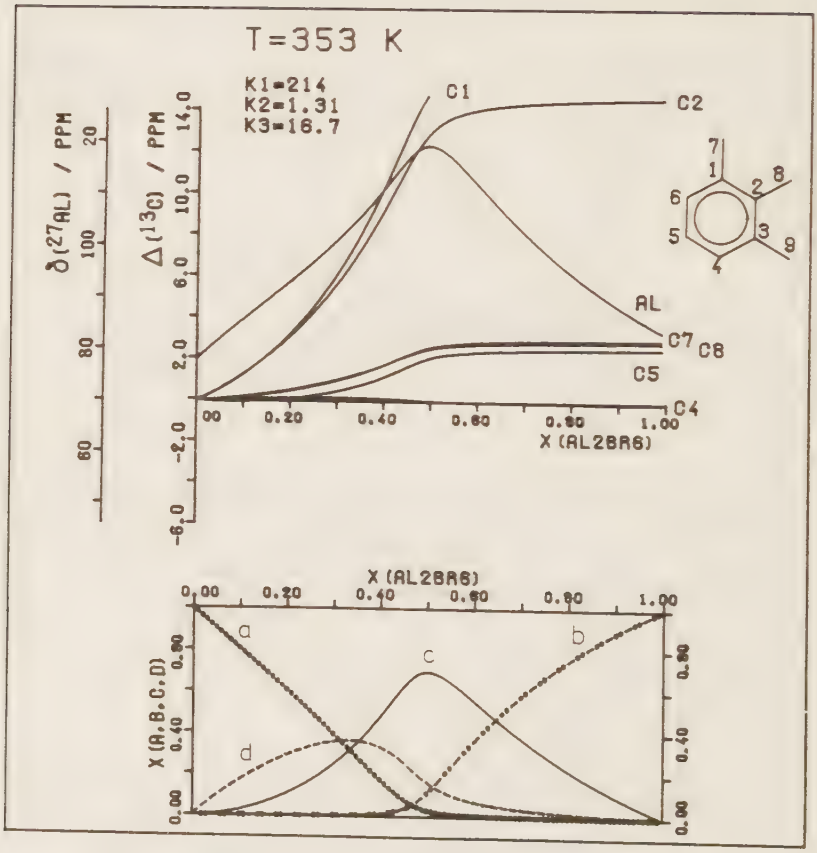


Chemische Verschiebung und Konzentrationsprofile des Systems Hexamethylbenzol/Aluminiumbromid

Durchgezogene Linien berechnet nach Modell 1 mit den Gleichgewichtskostanten K_1 - K_3 für T=310K

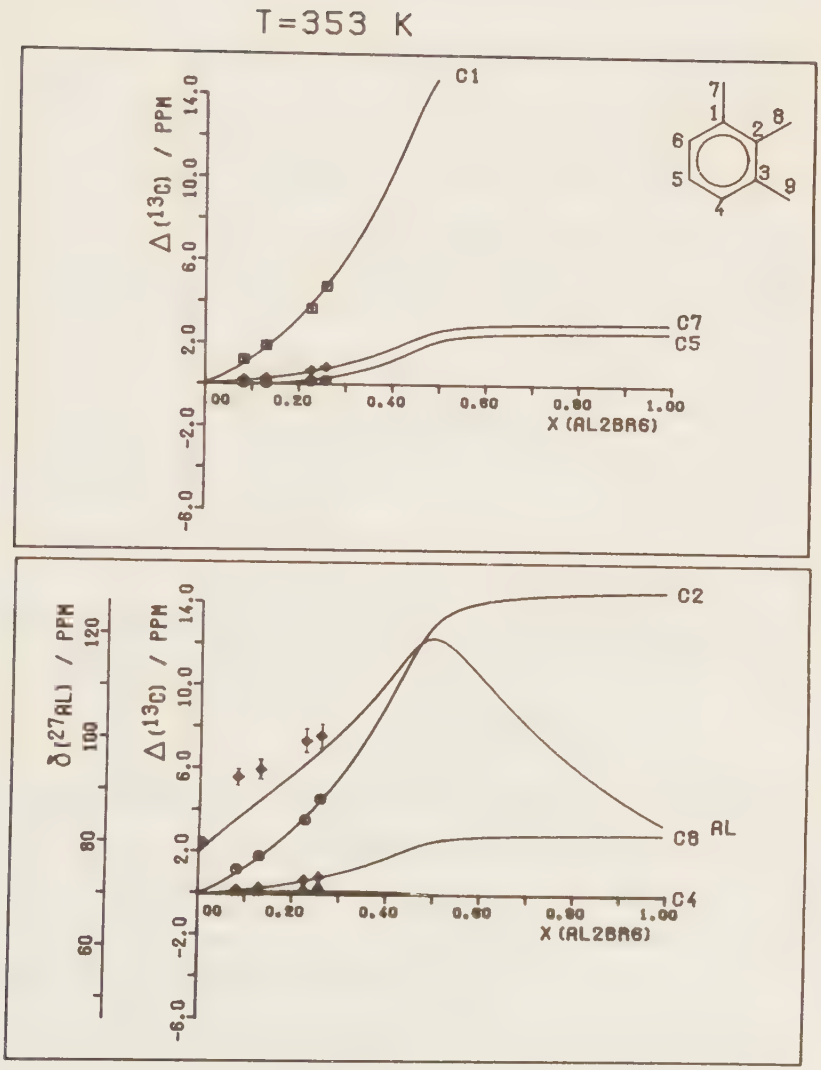


Chemische Verschiebung des Systems Hemellitol/Aluminiumbromid
(Ausschnitt der Abbildung auf der Vorseite mit Meßpunkten)



Chemische Verschiebung und Konzentrationsprofile des Systems Hemellitol/Aluminiumbromid

Durchgezogene Linien berechnet nach Modell 1 mit den Gleichgewichts-Konstanten K_1 - K_3 für T=353K



Chemische Verschiebung des Systems Hemellitol/Aluminiumbromid (Ausschnitt der Abbildung auf der Vorseite mit Meßpunkten)

Literatur

[1] Ch.Friedel, J.M.Crafts; Compt. Rend. 84,1393 (1877)

[2] Ch.Friedel, J.M.Crafts; Ann.Chim. (Paris) 1(6),449 (1884)

[3] G.A.Ohlah: "Friedel-Crafts and Related Reactions"
Vol.I, Interscience Publishers, New York (1963)

[4] P.H.Gore; Chem.Rev. 55,229 (1955)

[5] H.H.Perkampus: "Wechselwirkungen von π-Elektronensystemen mit Metallhalogeniden" in: Molekülverbindungen und Koordinationsverbindungen in Einzeldarstellungen
Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1973)

[6] H.H.Perkampus, G.Orth; Z.Physik.Chem.N.F. 58,327 (1968)

[7] H.H.Perkampus, E.Baumgarten; Ber.Bunsenges.Physikal.Chemie 67,576 (1963)

[8] K.Schumann, Dissertation, Düsseldorf (1972)

[9] K.Schumann, H.H.Perkampus; Spectrochim.Acta 33A,417 (1977)

[10] H.H.Perkampus, K.Schumann; Spectrochim.Acta 32A,1631 (1976)

[11] G.Orth, Dissertation, Hannover (1967)

[12] Romm, Gur'Yanova; Zhurn.Obshch.Khim. 36,393 (1966)

[13] S.U.Choi, W.C.Frith, H.C.Brown; J.Amer.Chem.Soc. 88,4128 (1966)

[14] S.U.Choi, H.C.Brown; J.Amer.Chem.Soc. 88,903 (1966)

[15] H.Felbecker, Dissertation, Düsseldorf (1980)

[16] H.Günther: "NMR-Spektroskopie" ; G.Thieme , Stuttgart (1973)

[17] T.C.Farrar, E.D.Becker: "Pulse and Fourier Transform NMR"
Academic Press, New York (1971)

[18] D.Shaw: "Fourier Transform NMR-Spectroscopy"
Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1976)

[19] D.Debye: "Polar Molecules" ; Dover Publications, New York (1948)

[20] A.D.Buckingham, T.Schaefer, W.G.Schneider; J.Chem.Phys. 32,1227 (1960)

[21] J.D.Kuntz, M.D.Johnston; J.Amer.Chem.Soc. 89,6008 (1967)

[22] J.A.Pople, W.G.Schneider, H.J.Bernstein: "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance"; McGraw Hill Book Company (1959)

[23] J.A.Chudek, R.Foster, D.J.Livingstone; J.Chem.Soc.Faraday Trans.I 75,1222 (1979)

[24] F.H.A.Rummens; J.Chim.Phys. 72,448 (1975)

[25] N.Muller; J.Magn.Res.22,479 (1976)

[26] L.S.Koehler, W.Curley, K.E.Koehler Mol.Pharmacol. 13,113 (1977)

[27] N.J.Trappeniers, J.G.Oldenziel; Physica 82A,581 (1976)

[28] N.J.Trappeniers; Prog.Nucl.Magn.Res. 13,311 (1980)

[29] C.Giessner-Pettre, B.Pulman; Biochem.Biophys.Res.Comm. 70,578 (1976)

[30] A.D.Buckingham; Can.J.Chem. 38,300 (1960)

[31] N.Muller; J.Magn.Res. 25,111 (1977)

[32] J.D.Kuntz, M.D.Johnston; J.Amer.Chem.Soc. 89,6008 (1967)

[33] J.Homer, D.L.Redhead; J.Chem.Soc.Faraday II 68,793 (1972)

[34] P.Laszlo; Prog. in NMR-Spectroscopy 3,277 (1967); Pergamon Press

[35] A.Donesi, L.Paolillo, P.A.Temossi; J.Phys.Chem. 80,279 (1976)

[36] E.M.Engler, P.Laszlo; J.Amer.Chem.Soc. 93,1317 (1971)

[37] K.Nikki, N.Nakagawa, Y.Takeuchi; Bull.Chem.Soc.Japan 48,2902 (1975)

[38] M.W.Hanna; J.Amer.Chem.Soc. 90,285 (1967)

[39] F.H.A.Rummens, R.H.Krystinak; J.Amer.Cem.Soc.94,6914 (1972)

[40] W.Brackmann, Rec.Trav.Chim.68,147 (1949)

[41] R.S.Mulliken; J.Amer.Chem.Soc. 72,600 (1950)

[42] R.S.Mulliken; J.Chem.Phys. 19,514 (1951)

[43] R.S.Mulliken; J.Amer.Chem.Soc. 74,811 (1952)

[44] R.S.Mulliken; J.Phys.Chem. 56,801 (1952)

[45] H.S.Gutowsky, A.Saika; J.Chem.Phys. 81,1688 (1953)

[46] H.A.Benesi, J.H.Hildebrand; J.Amer.Chem.Soc. 71,2703 (1949)

[47] M.W.Hanna, A.L.Ashbaugh; J.Phys.Chem. 68,811 (1964)

[48] G.Scatchard; Ann.N.Y.Acad.Sci. 51,660 (1949)

[49] R.J.Berkeley,Jr, M.W.Hanna; J.Phys.Chem. 67,846 (1963)

[50] D.A.Deranleau; J.Amer.Chem.Soc. 91,4044 (1969)

[51] M.W.Hanna, D.G.Rose; J.Amer.Chem.Soc. 94,2601 (1972)

[52] G.Brauer: "Handbuch dre präparativen anorganischen Chemie" Stuttgart (1954)

[53] M.W.Chang, T.Bluhm, H.H.Perkampus; Synth.React.Inorg.Met.-Org.Chem. 10,173 (1980)

[54] Landolt-Börnstein: "Zahlenwerte und Funktionen"; Berlin, Springer (1951), Vol.I(3)

[55] G.M.Barrow: "Physikalische Chemie", Vol.2; Bohmann, Heidelberg, Wien (1974)

[56] U.Hoffmann, H.Hofmann: "Einführung in die Optimierung" (1971)

[57] R.Fletcher,M.J.D.Powell; Computer J. 6,163 (1963)

[58] W.C.Davidon: "Variable Metric Method for Minimisation"; A.E.C. Research and Development Report, ANL-5990 (1959)

[59] P.A.M.Dirac: "The Principals of Quantum Mechanics"; Oxford

[60] F.H.A.Rummens, W.T.Raynes, H.J.Bernstein; J.Phys.Chem. 72,2111 (1968)

[61] W.C.Appleton, J.Tyrell; J.Phys.Chem. 82,325 (1978)

[62] H.Vogel, H.Bässler; Zeitschr.Naturforschg. 19a,1070 (1964)

[63] H.Bässler, N.Riehl; Zeitschr.Naturforschg. 20a,85 (1965)

[64] E.O.Forster; J.Chem.Phys. 37,1021 et 40(1),86 (1946)

[65] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 56th. Edition (1976)

[66] G.Scatchard, S.E.Wood, J.M.Mochel; J.Amer.Chem.Soc. 62,712 (1962)

[67] F.L.Slejko, R.S.Drago; J.Amer.Chem.Soc. 94,6546 (1972)

[68] Y.Y.Lim, R.S.Drago; J.Amer.Chem.Soc. 94,84 (1972)

[69] Ch.Sondern, Dissertation, Düsseldorf (1980)

[70] H.Fujiwara, F.Saika, Y.Sasaki; J.Phys.Chem. 83,2400 (1979)

[71] F.Ratkovics, T.Salamon, L.Domonkos; Acta Chim.Acad.Sci.Hung. 83,71 (1974)

[72] F.Kohler, R.Gopal, G.Götze, H.Atrops, M.A.Demiriz; J.Phys. Chem. 85,2524 (1981)

[73] D.D.Eley, J.H.Taylor, C.Wallwork; J.Chem.Soc. 3867 (1961)

[74] J.Derouault, M.Fouassier, M.T.Forel; J.Mol.Struct. 11,422 (1972)

[75] J.Derouault, M.T.Forel; Ann.Chim. 6,131 (1971)

[76] H.H.Perkampus, K.Schumann; Tetrahedron 32,1443 (1976)

[77] I.R.Beattie, J.R.Horder; J.Chem.Soc.(A) 2665 (1969)

[78] H.H.Perkampus, E.Baumgarten; Z.Physik.Chem.N.F. 40,144 (1964)

[79] H.H.Perkampus; Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 68, 496 (1964)

[80] G.Briegleb: "Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe" in: "Molekülverbindungen und Koordinationsverbindungen in Einzeldarstellungen",S.94ff; Springer; Berlin (1961)

[81] J.L.Lippert, M.W.Hanna, P.J.Trotter; J.Amer.Chem.Soc. 91,4035 (1969)

[82] C.A.McLean, E.L.Mackor; J.Chem.Phys. 34,2208 (1961)

[83] D.M.Broewer, E.L.Mackor, C.A.Mclean: "Arenonium Ions"; Report from the Koninklijke Shell Laboratorium, Amsterdam (1965)

[84] J.Prins, J.W.Verhoeven, T.J.de Boer; Org.Magn.Res. 9,543 (1977)

[85] R.C.Griffith, C.M.Grant, J.D.Roberts; J.Org.Chem. 40,3726 (1975)

[86] A.Finch, P.N.Gates, D.Steele; Trans.Farad.Soc. 61,2623 (1965)

[87] L.W.Reeves, W.G.Schneider; Can.J.Chem. 35,251 (1957)

[88] H.Haraguchi, S.Fujiwara; J.Chem.Phys. 73,3467 (1969)

[89] D.E.O'Reilly; J.Chem.Phys. 32,1007 (1960)

[90] D.R.Armstrong, P.G.Perkins; J.Chem.Soc.A 1218 (1967)

[91] J.R.Lyerla,Jr., G.C.Levy: "C-13-Nuclear Spin Relaxation"; in: Topics in C-13-NMR-Spectroscopy I (1974)

[92] R.Hulme, J.T.Szymanski; Acta Crist. A25,753 (1969)

Lebenslauf

Name:	Hans-Peter Erb, geboren am 27.8.1952 in Hellersen, Krs. Altena.
1958 - 62	Besuch der Volksschule Meigen in Solingen.
1962 - 71	Besuch des Gymnasiums Schwertstraße, Solingen, mit Abschluß der Reifeprüfung auf dem mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig.
1971 - 72	16 Monate Wehrdienst bei der Bundeswehr.
WS 1972/73	Beginn des Chemie-Studiums an der Universität Düsseldorf.
SS 1975	Diplom-Chemiker - Vorprüfung.
SS 1979	Abschluß als Diplom-Chemiker.
WS 1979/80	Beginn der Dissertation im Institut für Physikalische Chemie I der Universität Düsseldorf unter Leitung von Prof. Dr. H.H. Perkampus.
WS 1982/83	Abschluß der vorliegenden Arbeit mit Promotion.

FOTODRUCK J. MAINZ – Telefon: (02 41) 2 73 05
Neupforte 13, Nähe Markt, 5100 Aachen